THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN FESTER SILBER-ARSEN-LEGIERUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Reinhard Wübbenhorst
aus Kassel

Göttingen 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0041

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN FESTER SILBER-ARSEN-LEGIERUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Reinhard Wübbenhorst
aus Kassel

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. Th. Hehenkamp
Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1973

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 3
1.1. Allgemeine Übersicht 3
1.2. Literaturübersicht 9
1.3. Problemstellung 14

2. Experimenteller Teil 15
2.1. Gesichtspunkte zur Auswahl des untersuchten Systems 15
2.2. Aktivitätsmessungen 19
2.2.1. Meßmethode und Apparatur 19
2.2.1.1. Meßmethode 20
2.2.1.2. Entwickelte Apparatur 22
2.2.1.3. Überlegungen zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung 27
2.2.2. Versuche und Ergebnisse 31
2.2.2.1. Durchführung der Versuche 31
2.2.2.2. Auswertung der Versuche 33
2.2.2.3. Bemerkungen zur Meßgenauigkeit 34
2.3. Diffusionsmessungen 35
2.3.1. Meßmethode " Dünne Schicht " 36
2.3.1.1. Allgemeine Bemerkungen 36
2.3.1.2. Messungen und Ergebnisse 37
2.3.2. Meßmethode " Zweifach Unendlicher Halbraum " 40
2.3.2.1. Allgemeine Bemerkungen 40
2.3.2.2. Messungen und Ergebnisse 40

3. Diskussion und Interpretation der Meßergebnisse ... 44
3.1. Bestimmung der thermodynamischen Bildungsdaten 44
3.1.1. Diskussion der aus den Aktivitätsmessungen errechneten Daten 45
3.1.2. Thermodynamische Diskussion des Zustandsdiagramms 51
3.1.3. Diskussion der freien Exzeßenthalpien ... 53

3.2. Thermodynamische Diskussion der Diffusionsergebnisse 58

3.3. Vergleich der Ergebnisse für den thermodynamischen Faktor 61

3.4. Kritische Analyse der Meßmethoden 61

4. Zusammenfassung 65

Literaturverzeichnis 66

Anhang 69

1. Einleitung

Es besteht ein außerordentlich starkes Interesse an der Kenntnis der thermodynamischen Bildungsdaten von Legierungen. Diese Daten werden einerseits für praktische Probleme der Metallkunde oder auch der Eisenhüttenkunde, wie etwa das Aufkohlen eines Stahls, benötigt. Andererseits ist die Legierungsthermodynamik sehr wichtig für die Behandlung von Lösungsmodellen. In solchen werden insbesondere die Abweichungen der Legierungen vom Modell der idealen Lösung untersucht, die letztlich einen Einblick in die strukturbestimmenden physikalischen Größen der Mischphasen geben sollen.

Die Bedeutung der Legierungsthermodynamik und - thermochemie ist seit längerer Zeit erkannt worden. Eine Reihe von Lehrbüchern geben einen Überblick über Theorie, Meßverfahren und Einzelergebnisse [1,2,3]. Dabei wird allerdings immer wieder hervorgehoben, daß es bisher keine allgemeingültigen, anerkannten Meßmethoden gibt. Verschiedene Verfahren liefern oft unterschiedliche Ergebnisse. O. Kubaschewski [4] hat vor kurzem noch einmal ausdrücklich auf dieses Problem hingewiesen. Es erscheint daher sinnvoll, sowohl an den Meßmethoden weiter zu arbeiten als auch weitere Einzelsysteme mit diesen Methoden zu untersuchen.

1.1. Allgemeine Übersicht

Nach C. Wagner [5] versteht man unter einer Legierung jedes homogene (einphasige) oder heterogene (mehrphasige) metallische System. Eine Lösung dagegen ist immer homogen. Unter einer festen Lösung versteht man dabei den jeweils primären Mischkristallbereich (α-Phase) oder auch den Homogenitätsbereich einer intermetallischen Verbindung im Zustandsdiagramm. Dabei wird die Matrix als Lösungsmittel und das Legierungselement als gelöster Stoff bezeichnet.

Der thermodynamische Zustand jedes Systems läßt sich durch die unabhängigen Zustandsvariablen

(1)
- T: absolute Temperatur
- p: Druck
- n_i: Anzahl der Mole der einzelnen Komponenten

und Funktionen dieser Variablen, die sog. Zustandsfunktionen

(2)
- V: Volumen
- U: innere Energie
- S: Entropie
- H(p,T): Enthalpie $H = U + p \cdot V$
- F(V,T): Freie (Helmholtz'sche) Energie $F = U - T \cdot S$
- G(p,T): Freie (Gibbs'sche) Enthalpie $G = H - T \cdot S$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}_{rev}$$

Q_{rev} : reversibel zugeführte Wärmemenge

charakterisieren.

Dabei ist J (mit J = V,U,S,H,F,G) die jeweils integrale thermodynamische Größe der gesamten Substanzmenge. Die zugehörige molare Größe erhält man durch Division mit der Gesamtzahl der vorhandenen Mole:

(3) $$J_M = \frac{J}{\sum n_i} \qquad J = V,U,S,H,F,G$$

Für die Beschreibung des thermodynamischen Zustandes einer einzelnen Komponente in einem Mehrstoffsystem werden sog. partielle molare Größen verwendet, die folgendermaßen definiert sind:

(4) $$\overline{J_i} = \frac{\partial J}{\partial n_i} \qquad J = V,U,S,H,F,G$$

Da man die thermodynamischen Größen immer auf einen Normalzustand bezieht, definiert man weiterhin sog. relative, partielle molare Größen:

(5) $$\Delta \overline{J_i} = \overline{J_i} - \overline{J_i^\circ}$$

J_i° : thermodynamische Größe der reinen Komponente i

In einem Mehrstoffsystem besteht zwischen den integralen und partiellen, molaren Größen folgender Zusammenhang:

(6) $$\Delta J = \Sigma x_i \cdot \overline{\Delta J_i}$$ x_i+: Molenbruch der Komponente i

Bei Kenntnis einer partiellen, molaren Größe lassen sich die integrale Zustandsfunktion sowie die partiellen Größen der anderen Komponenten durch Anwendung der Duhem-Margules'schen Beziehung [5] berechnen. Für den Fall eines Zweistoffsystems mit den Komponenten A und B folgt dann (Gibbs-Duhem-Integration):

(7.1) $$\Delta J = (1 - x_B) \cdot \int_0^{x_B} \frac{\overline{\Delta J_B}}{(1 - x_B)^2} \, dx_B$$

(7.2) $$\overline{\Delta J_A} = \frac{-x_B}{(1 - x_B)} \overline{\Delta J_B} + \int_0^{x_B} \frac{\overline{\Delta J_B}}{(1 - x_B)^2} \, dx_B$$

J = V,U,S,H,F,G

Da man bei experimentellen Untersuchungen im allgemeinen den Druck p = const hält, erweist sich die freie Gibbs'sche Enthalpie zur thermodynamischen Beschreibung von Legierungen als besonders geeignet. Diese wurde bereits durch die sog. Gibbs'-Helmholtz'sche Gleichung definiert:

(8) $$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Betrachtet man ein Festkörper-Dampfgleichgewicht einer Legierung, so folgt unter der Voraussetzung, daß der Dampf über der Legierung dem idealen Gasgesetz: $p \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$ gehorcht, für die partielle freie Enthalpie der Komponente i:

(9.1) $$\overline{\Delta G_i} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_i}{p_{io}}$$

Dabei bedeuten: p_i: Partialdruck der i-ten Komponente über der Legierung

---

+ Als Konzentrationsmaße werden in dieser Arbeit der Molenbruch und Atomprozent verwendet. Dabei gilt: $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$, $\Sigma x_i = 1$
und: Atom% = 100·Molenbruch

p_{io}: Dampfdruck der i-ten Komponente

R: allgemeine Gaskonstante

Für ideale Lösungen gilt das Raoult'sche Gesetz:

(10.1) $$p_i^{ideal} = x_i \cdot p_{io}$$

Damit folgt für die relative, partielle freie Enthalpie der Komponente i in einer idealen Lösung:

(9.2) $$\overline{\Delta G_i} = R \cdot T \cdot \ln x_i$$ +

In einem Realsystem ist im allgemeinen das Raoult'sche Gesetz allerdings nicht mehr gültig. Für die verdünnte Lösung gilt statt dessen das Henry'sche Gesetz:

(10.2) $$p_i^{real} = k \cdot x_i$$

Setzt man nun $k = p_{io} \cdot f_i$ mit $f_i = f_i(x_i)$, so kann man den Henry'schen Ansatz formal im gesamten Konzentrationsbereich anwenden. Man definiert als thermodynamische Aktivität das Produkt

(11.1) $$a_i = f_i \cdot x_i = \frac{p_i^{real}}{p_{io}}$$

und erhält dann an Stelle von Gl (9.2) für die relative, partielle molare freie Enthalpie einer realen Lösung:

(9.3) $$\overline{\Delta G_i} = R \cdot T \cdot \ln a_i$$

Der Faktor f_i ist dabei ein Maß für die Abweichung vom Modell der idealen Lösung und wird als Aktivitätskoeffizient bezeichnet.

Unter Berücksichtigung der Definition der thermodynamischen Aktivität läßt sich Gl(9.3) dann folgendermaßen schreiben:

(9.4) $$\overline{\Delta G_i} = R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln f_i$$

$$\overline{\Delta G_i} = \overline{\Delta G_i}^{ideal} + \overline{\Delta G_i}^{exzess}$$

+Die partielle molare freie Enthalpie ist identisch mit dem in der Literatur häufig verwendeten Begriff des chemischen Potentials

Das heißt, daß in einem Realsystem die freie Enthalpie aus dem Idealanteil (9.2) und einem sog. Überschußanteil (thermodynamic deviation) besteht, der das spezielle Legierungssystem charakterisiert:

(9.5) $$\overline{\Delta G_i^{xs}} = R \cdot T \cdot \ln f_i = \overline{\Delta H_i} - T\overline{\Delta S_i^{xs}}$$

Gl (9.4) lautet damit:

(9.6) $$\overline{\Delta G_i} = R \cdot T \cdot \ln x_i + \overline{\Delta H_i} - T\overline{\Delta S_i^{xs}}$$

Berücksichtigt man, daß bei statistischer Atomverteilung der Legierungsatome in der Matrix (= ideale Lösung) $- R \cdot \ln x_i$ gerade die partielle, ideale Mischungsentropie darstellt, so folgt aus Gl (9.6):

(9.7) $$\overline{\Delta G_i} = \overline{\Delta H_i} - T \cdot (\overline{\Delta S_i^{id}} + \overline{\Delta S_i^{xs}})$$

Bei experimentellen Untersuchungen an Realsystemen unterscheidet man zwischen drei Fällen:

1) Das System verhält sich (nahezu) ideal. Es gilt Gl (9.2)
2) Es tritt eine Mischungsenthalpie auf, die Exzeßentropie kann vernachlässigt werden. Derartige Lösungen bezeichnet man als regulär. Es folgt:

(9.8) $$\overline{\Delta G_i} = \overline{\Delta H_i} - R \cdot T \cdot \ln x_i$$

3) Das System verhält sich nichtregulär. Es gilt die für den allgemeinen Fall abgeleitete Gl (9.7)

Bis vor wenigen Jahren hat man angenommen, daß die meisten metallischen Systeme sich wie reguläre Lösungen verhalten. Neuere Untersuchungen [3] haben jedoch gezeigt, daß dies nicht der allgemeine Fall ist, sondern daß der Wert der Exzeßentropie oft den Wert der idealen Mischungsentropie übertrifft.

Während in der oben durchgeführten Ableitung die thermodynamische Aktivität als eine " effektive Konzentration " in die für die ideale Lösung gültigen Beziehungen eingesetzt und so formal definiert wurde, kann man deren tatsächliche, phä-

nomenologische Bedeutung den atomaren Bindungsverhältnissen zuordnen:
Man betrachte eine Mischphase mit den Atomen A und B. Sind die Bindungskräfte zwischen den A- und B-Atomen mit denen der A- und B-Atome untereinander gleich, so liegt ideales Verhalten vor. Sind diese Kräfte größer als zwischen den A- und B-Atomen untereinander, so besteht eine Bindungstendenz in der Mischphase. Die Aktivitätskurve verläuft dann unterhalb der Raoult'schen Geraden, d.h. f_i ist kleiner als eins und $\overline{\Delta G}_i^{xs}$ hat negative Werte. Sind dagegen die Kräfte zwischen den ungleichnamigen Atomen schwächer als zwischen den jeweils gleichnamigen, liegt eine Entmischungstendenz vor. Die Aktivitätskurve verläuft dann oberhalb der Raoult'schen Geraden, f_i ist größer als eins und $\overline{\Delta G}_i^{xs}$ hat positive Werte.

Diese Verhältnisse sind in Abb.1 für drei Modellsysteme dargestellt:

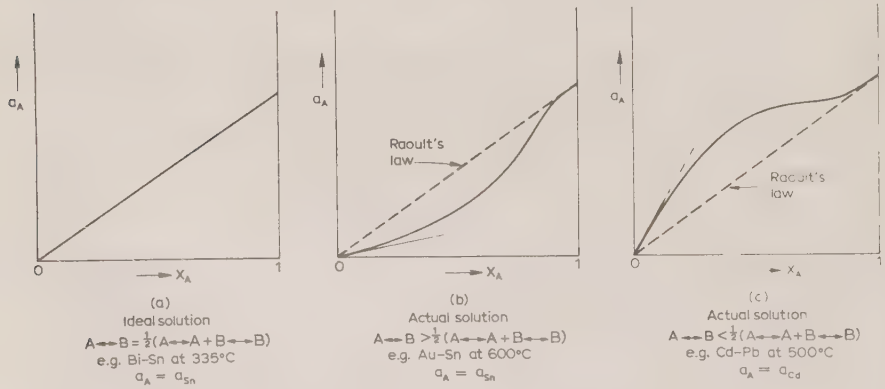


Abb.1: Beispiele für den Verlauf von thermodynamischen Aktivitäten in Lösungen nach A. Prince

Aus dem Verlauf der Aktivitätskurven können also Informationen über das Bindungsverhalten der Mischphase und weiterhin über den Verlauf der Phasengrenzen erhalten werden, da

im Zwei-Phasen-Gebiet die Aktivität konstant ist (Gibbs'sches Phasengesetz). Diese Überlegungen zeigen, daß die thermodynamische Aktivität den tatsächlichen Zustand einer Mischphase charakterisiert.

1.2. Literaturübersicht

In der Tabelle 1 im Anhang sind die wichtigsten Meßmethoden mit Hinweisen auf die Literatur zusammengestellt, die zur Bestimmung von thermodynamischen Daten verwendet werden. Diese lassen sich zu drei Gruppen zusammenfassen:

1) Kalorimetrische Messungen
2) EMK-Messungen
3) Dampfdruckmessungen

Nur mittelbar in diesen Rahmen gehört das dort aufgeführte Gebiet der Diffusionsmessungen. Die Beschleunigung bzw. Bremsung der Selbstdiffusion in einem chemischen Konzentrationsgefälle wird durch die Änderung der thermodynamischen Aktivität mit dem Molenbruch verursacht. Den thermodynamischen Einfluß auf die Diffusion in einem Konzentrationsgefälle berücksichtigt man durch den sog. thermodynamischen Faktor:

$$\Phi = \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} = \frac{x_i}{a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial x_i} \qquad (12.1)$$

Daraus folgt mit Gl (9.3)

$$\Phi = \left(1 + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \overline{\Delta G_i^{xs}}}{\partial x_i} \cdot x_i\right) \qquad (12.2)$$

Bei Kenntnis der Selbstdiffusion kann man durch Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten den thermodynamischen Faktor bestimmen und daraus bei Vorliegen einer regulären Lösung die thermodynamischen Bildungsdaten der Mischphase berechnen.

K.L.Komarek [7] hat kürzlich eine zusammenfassende Dar-

stellung über moderne experimentelle Methoden zur Thermodynamik von Metallen und Legierungen sowie eine Bibliographie von mehr als 500 Autoren gegeben. Hier sollen daher nur einige wesentliche Methoden dargestellt werden:

Kalorimetrische Messungen werden als direkte Methoden bezeichnet. Sie gehen zurück auf die klassischen Experimente von Thomson und Berthelot in der Mitte des letzten Jahrhunderts. Diese bestimmten zum ersten Mal die bei der Legierungsbildung freiwerdenden Wärmemengen. Bei experimentellen Anordnungen unterscheidet man nach M.Lafitte [8] zwischen isothermen, adiabatischen und isoperibolen + Kalorimetern: Dabei werden jeweils die bei einer Reaktion auftretenden Wärmeeffekte wie Bildungs- oder Mischungswärmen direkt gemessen und daraus bei isobarer Nebenbedingung die Enthalpien, freien Energien und auch die spezifischen Wärmen berechnet. Es werden immer die integralen Größen bestimmt. Von verschiedenen Autoren sind Kalorimeter entwickelt worden, die noch Wärmemengen von 50 cal mit einer Genauigkeit von 5% messen [9,10,11].

Bei den EMK-Methoden wird die Triebkraft einer elektrochemischen Reaktion bestimmt. Diese - gemessen als elektromotorische Kraft U_{EMK} - ist mit der partiellen, molaren freien Enthalpie durch die Beziehung verbunden:

$$(13) \qquad \overline{\Delta G_i} = -z \cdot F \cdot U_{EMK} = R \cdot T \cdot \ln a_i$$

Dabei bedeuten:

z: Wertigkeit der an der Reaktion beteiligten Ionen

F: Faradaykonstante = 23,066 cal/V

Bei experimentellen Anordnungen ist zu beachten, daß eine Elektrode aus der unedleren Komponente des Legierungssystems, die andere aus der Legierung selbst bestehen muß. Beide tauchen in einen Elektrolyten, der Salze der unedleren Komponente enthält. Die Wertigkeit z der Ionen muß bekannt sein.

+Diese Bezeichnung wurde von O.Kubaschewski und R. Hultgren [12] vorgeschlagen

Während F.W. Richards und F. Daniels [13] bereits im Jahre 1919 zur Untersuchung von Amalgamen flüssige Salzschmelzen als Elektrolyte verwendeten, haben zum ersten Mal K.Hauffe [14] durch die Ausnutzung der Ionenleitung in festen Gläsern und K. Kiukkola und C. Wagner [15] durch Ausnutzung der Sauerstoff-Ionenleitung in festen Oxiden feste Elektrolyte verwendet. Bei geeigneter Versuchseinrichtung ist die Meßgenauigkeit der EMK etwa 0,1 mV, was bei z = 2 etwa 5 cal für $\overline{\Delta G_i}$ entspricht. Allerdings ist bei kleinen Konzentrationen die Abschätzung des Grades der Einstellung des Reaktionsgleichgewichts sehr schwierig. Bei höheren Temperaturen treten oft irreversible Nebenreaktionen auf.

B. Birks, H. Rickert und C. Wagner [16] haben mit einer EMK-Methode die thermodynamischen Aktivitäten im ternären System Ag-Sb-S bestimmt, allerdings bei höheren AgSb-Konzentrationen und relativ niedrigen Temperaturen. Neuere Ergebnisse mit EMK-Methoden und sauerstoff-ionenleitenden Elektrolyten an festen und flüssigen Legierungen der Edelmetalle mit Elementen der Gruppen IIIa und IVa des Periodensystems liegen von B. Predel und U. Schallner [17] vor.

Als dritte Gruppe ist das weite Gebiet der Dampfdruckmethoden zu nennen. Diese Verfahren gehen von der Definition der thermodynamischen Aktivität $a_i = (p_i/p_{io})$ aus. Es werden jeweils getrennt der Dampfdruck p_{io} der reinen Komponente und der Partialdruck der Komponente i über der Legierung als Funktion der Konzentration und der Temperatur gemessen.

Es sind verschiedene Methoden üblich, um absolute Dampfdrucke zu bestimmen. Besonders geeignet ist dabei die Messung von Strömungsgeschwindigkeiten mit sog. Knudsen-Effusionszellen. Bei geeigneter Dimensionierung gestatten diese, Dampfdrucke nach der Hertz-Knudsen-Langmuir-Gleichung zu bestimmen:

(13)
$$p = \frac{m}{tA} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot R \cdot T}{M}}$$

Dabei bedeuten: M: Molekulargewicht des Dampfes
A: Querschnittsfläche der Effusionsöffnung
m/t: effundierende Menge pro Zeit

Mit Knudsen-Methoden und ähnlichen Verfahren sind die Dampfdrucke der meisten Reinelemente als Funktion der Temperatur gemessen worden. Diese sind in einem Handbuch von A.N. Nesmeyanov [18] mit Beschreibung des Meßverfahrens zusammengestellt. Komplikationen treten allerdings bei der Messung von Legierungen mit Effusionsmethoden auf, da man nicht die Partialdrucke der Legierungsbestandteile trennen kann. Vor einiger Zeit haben A. Neckel und S. Wagner [19] und weiterhin D. Godel und S. Steeb [20] berichtet, daß mit einer Kombination von Knudsen-Zellen und Massenspektroskopie die Partialdrucke der einzelnen Elemente über einer Legierung bestimmt werden können. Dabei dient die Knudsen-Zelle dazu, unter Beibehaltung des Festkörper-Dampfgleichgewichts den Molekularstrahl zu erzeugen, der im Massenspektrometer quantitativ nach der Atomsorte analysiert wird.

Wenn man bereit ist, die Dampfdruckwerte von Reinelementen aus der Literatur zu verwenden, kann man mit Dampfdruckvergleichsmethoden den Partialdruck einer Komponente und damit deren Aktivität in der Legierung bestimmen.
Alle Dampfdruckvergleichsmethoden beruhen auf der folgenden einfachen Überlegung: Der Dampfdruck p_i über einer Legierung der Zusammensetzung x_i bei der Temperatur T_2 ist gleich dem Dampfdruck p_1 der reinen Komponente i bei der Temperatur T_1, wobei jeweils gilt: $T_2 > T_1$. Wenn man eine geeignete Anordnung schafft, in der ein Reservoir des reinen Legierungselements bei veränderlicher Temperatur gehalten werden und dieses über einen Vakuumrezipienten mit der Matrix bei höherer Temperatur im dynamischen Gleichgewicht stehen kann, so wird sich in der Matrix diejenige Konzentration einstellen, bei der der Partialdruck über der Legierung dem Dampfdruck der reinen Komponente über dem Reservoir entspricht. Es wird dann

die jeweilige Aktivität vorgegeben, zu der die zugehörige Konzentration durch geeignete Verfahren bestimmt werden muß. Voraussetzung für die Anwendbarkeit von derartigen Vergleichsmethoden ist, daß die Legierungskomponente einen so hohen Dampfdruck hat, daß sich das Gleichgewicht leicht einstellen kann.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen haben verschiedene Autoren Meßverfahren entwickelt und beschrieben:
R. Hargreaves [21] entwickelte im Jahr 1939 die sog. Taupunktsmethode: Ein Rezipient wird in einen Gradientenofen eingesetzt. Im Bereich der hohen Temperatur wird die zu untersuchende Legierung mit der bekannten Zusammensetzung x_i eingebracht. Zunächst wird der gesamte evakuierte Rezipient auf die Meßtemperatur erwärmt und so lange gehalten, bis sich überall das Dampfdruckgleichgewicht der Legierung eingestellt hat. Dann wird das andere Ende des Rezipienten, das von außen mit einem Fernrohr beobachtet werden kann, langsam abgekühlt. Bei einer definierten Temperatur tritt eine sichtbare Kondensation der flüchtigen Komponente an der Gefäßwand ein. Dieser Taupunkt kann durch abwechselndes Aufheizen und Abkühlen auf etwa $\pm$ 1°C bestimmt werden und liefert durch Vergleich mit der bekannten Dampfdruckkurve den Partialdruck der Legierungskomponente über der Legierung.

Bei dieser Meßmethode muß nach jeder Messung der Rezipient geöffnet und eine neue Legierungsprobe eingesetzt werden. W. Seith und W. Krauss [22] entwickelten daher ein Meßverfahren, bei dem sich die jeweilige Gleichgewichtskonzentration der Legierung durch Festkörperdiffusion einstellt: Sie gaben die Aktivität durch Einstellung entsprechender Randtemperaturen der Matrix und der reinen Legierungskomponente vor und bestimmten die Konzentration der Legierung dadurch, daß sie den Rezipienten an einer Waage aufhängten und die Veränderung der Gewichtsverteilung innerhalb des Rezipienten registrierten. Dabei bekamen sie über die Kinetik der Gleichgewichts-

einstellung zusätzlich Informationen über den Diffusionskoeffizienten des untersuchten Systems.

Der Erfolg solcher Wägemethoden hängt von der Genauigkeit der Wägung ab. Verschiedene Autoren [23,24] haben hier Anstrengungen unternommen und Genauigkeiten bis zu 10^{-4}g erhalten. Da die Experimente immer über längere Zeiten gehen, ist die quantitative Erfassung der Waagendrift sehr wichtig. Diese liegt pro Tag meist in der gleichen Größenordnung wie die Absolutgenauigkeit und kann die Messung erheblich verfälschen.

Schließlich sei noch die Meßmethode von P. Herasymenko [25] erwähnt. Dieser brachte einzelne Probenscheibchen des Matrixmetalls in den Temperaturgradienten des Gradientenofens, hielt das Legierungselement auf konstanter niedriger Temperatur und bestimmte nach Versuchsende die lokale Konzentration der Proben durch chemische Analyse. Durch Zuordnen der einzelnen Proben zu der bekannten Temperaturverteilung konnte er dann die Aktivitäten für die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen bestimmen.

Mit Dampfdruckvergleichsmethoden sind eine Reihe von Systemen wie Cu-Zn [26], Ag-Zn [24] und Ag-Cd [25,27] im festen und flüssigen Zustand über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen worden. Schwierigkeiten traten dabei jedoch bei Konzentrationen unterhalb fünf Atomprozent auf. Allerdings versagen dann meist auch die anderen, hier erwähnten Verfahren. Welche Meßmethode bei der Untersuchung eines Einzelsystems zu bevorzugen ist, kann daher " a priori " nicht entschieden werden.

1.3. Problemstellung

Unter Berücksichtigung der in den vorangegangenen Abschnitten angeführten und diskutierten Gesichtspunkte zu den experimen -

tellen Methoden der Legierungsthermodynamik sollen in der vorliegenden Arbeit folgende Aufgaben behandelt werden:

Entwicklung und Aufbau einer Apparatur zur Bestimmung von thermodynamischen Aktivitäten auf der Grundlage von Dampfdruckvergleichsmethoden mit einer neuartigen, kontinierlichen Messung der Legierungskonzentration

Messung der thermodynamischen Daten eines geeigneten Legierungssystems mit dieser Apparatur

Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus der Literatur

Kritische Einordnung der neuen Meßmethode

2. Experimenteller Teil

2.1. Gesichtspunkte zur Auswahl des untersuchten Systems

Um eine Dampfdruckvergleichsmethode mit Erfolg durchführen zu können, müssen von dem untersuchten System folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

1) Das System muß aus einer Matrix mit niedrigem Dampfdruck und einer Legierungskomponente mit hohem Dampfdruck bestehen.
2) Wenn feste Legierungen untersucht werden sollen, muß ein genügend weiter primärer Mischkristallbereich existieren.
3) Die Änderung der Gitterstruktur und der physikalischen Eigenschaften der Matrix mit der Zunahme der Fremdatomkonzentration soll bekannt sein. In diesem Fall kann bei geeigneter Meßanordnung die Legierungskonzentration " in situ " verfolgt werden.

Die Abb. 2 zeigt die Dampfdruckkurven der Edelmetalle Silber und Kupfer sowie der Elemente Arsen und Antimon. Dabei ist der Dampfdruck logarithmisch gegen die reziproke Tempera-

tur aufgetragen. Es gilt das Van't Hoff'sche Gesetz:

(14) $$p = p_o \cdot \exp(-\Delta H/R \cdot T)$$

Dabei bedeuten: p_o: Konstante

ΔH: Verdampfungsenthalpie

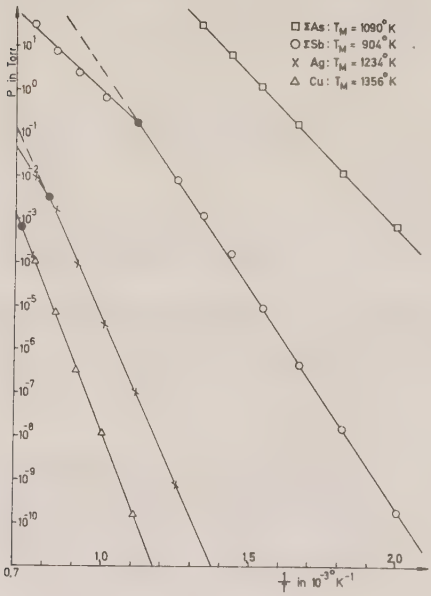


Abb.2: Dampfdruckkurven von Silber, Arsen und Antimon nach A.N. Nesmeyanov [18]

Man erkennt, daß Arsen und Antimon im reinen Zustand einen so hohen Dampfdruck haben, daß im Vergleich dazu die Dampfdrucke von Silber und Kupfer vernachlässigt werden können. Auch in einer Mischphase mit starken Bindungskräften wird -

besonders im Falle des Arsen - deren Partialdruck dominierend sein.

Die physikalischen Eigenschaften von Silber- und Kupferlegierungen sind von verschiedenen Autoren untersucht worden. Insbesondere W. Köster hat in einer Reihe von Arbeiten [28,29] Halleffekt, spezifischen Widerstand, absolute Thermokraft und Gitteraufweitung von Silber- und Kupfermischkristallen mit verschiedenen B-Metallen systematisch gemessen : In Abb. 3 sind die Ergebnisse für die hier interessierenden Systeme aufgetragen. Weiterführende Überlegungen werden zeigen, daß sich Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes zur Konzentrationsbestimmung besonders anbieten.

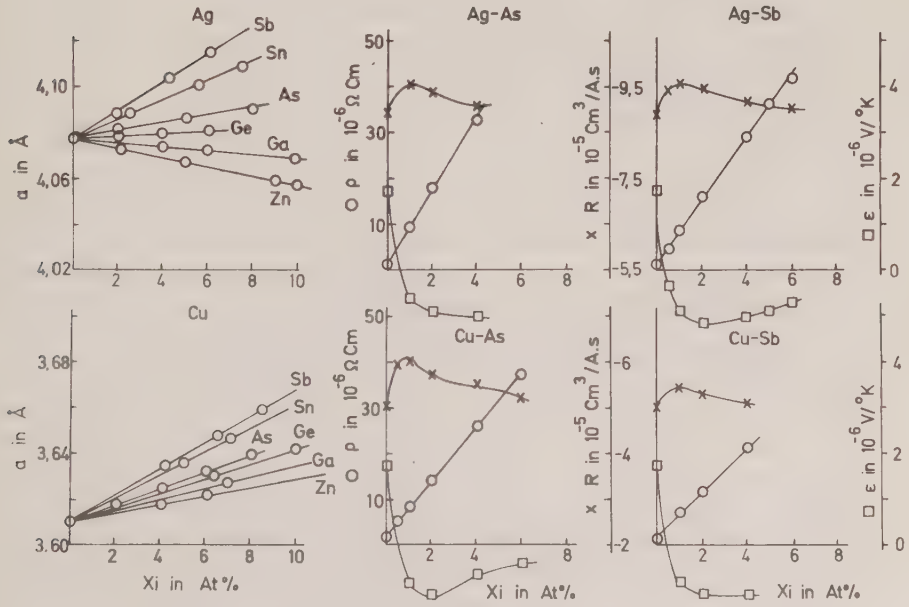


Abb.3: Physikalische Eigenschaften von Silber- und Kupfermischkristallen nach W. Köster [28,29]

Abb.4 gibt das Zustandsdiagramm Silber-Arsen wieder. (Die Zustandsdiagramme Ag-Sb,Cu-As und Cu-Sb sind prinzipiell ähnlich):
Man erkennt, daß bei 595°C die Silbermatrix eine maximale Arsenlöslichkeit von 8,8 At% hat. Diese Löslichkeit nimmt mit fallender Temperatur ab. Wie weit bei Raumtemperatur noch eine nennenswerte Löslichkeit besteht, ist aus der

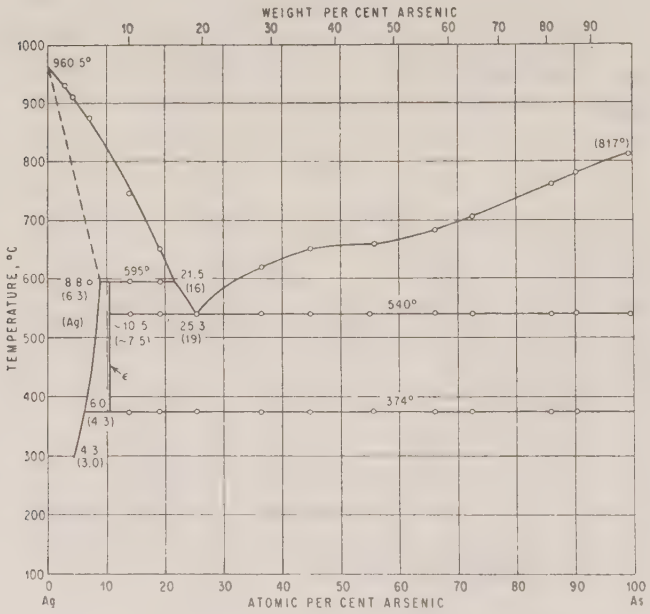


Abb.4: Zustandsdiagramm Silber-Arsen nach M.Hansen [30]

Literatur nicht bekannt. Bei 10,5 At% tritt eine intermetallische ε-Phase mit hexagonaler Struktur der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_9As ohne Löslichkeitsbereich auf. Deren

Existenzbereich wird bei 595°C durch eine peritektische, bei 374°C durch eine eutektoide Reaktion begrenzt. Unterhalb dieser Temperatur besteht offenbar eine starke Entmischungstendenz.
Thermodynamische Bildungsdaten im α-Mischkristall des Silbers mit Arsen sind aus der Literatur nicht bekannt.

2.2. Aktivitätsmessungen

2.2.1. Meßmethode und Apparatur

Ausgangspunkt für die Entwicklung einer neuartigen Meßeinrichtung für Aktivitätsmessungen waren die Arbeiten von Ch. Raub [24] und S. Mings [27], die beide spezielle Verfahren von Dampfdruckvergleichsmethoden, die sog. Wägemethode, verwendeten. Deren Meßprinzip ist in Kap.1.2. schon erklärt worden: Es wird das Dampfdruckverhältnis und damit die Aktivität der flüchtigen Komponente in der Legierung vorgegeben und die zugehörige Gleichgewichtskonzentration durch Wägung bestimmt. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Genauigkeit solcher Methoden durch die Empfindlichkeit der Wägung gegeben. Sie wird durch verschiedene Faktoren begrenzt: Da die Gleichgewichtseinstellung durch Festkörperdiffusion erfolgt, müssen Folien oder dünne Schichten als Meßproben verwendet werden, um zu vertretbaren Versuchszeiten zu gelangen. Wegen der geringen Reaktionsmengen sind dann außerordentlich empfindliche Waagen (Mikrowaagen) zur fortlaufenden Registrierung erforderlich. Deren Verwendung ist aber wegen der zusätzlichen Aufhängung des gesamten Rezipienten problematisch. Weitere Komplikationen treten dadurch auf, daß der Rezipient innerhalb des Versuchsofens bei hohen Temperaturen frei gelagert werden muß. Dabei ist dann ein zusätzlicher Auftrieb zu berücksichtigen, der wegen Konvektionserscheinungen zeitlich stark schwanken kann.

Zur Vereinfachung des Meßverfahrens und weiterhin zur

Steigerung der Empfindlichkeit der beschriebenen Dampfdruckvergleichsmethode bietet sich allerdings der spezifische elektrische Widerstand als Meßsonde für die Konzentration der Legierung an. Dieser ist - wie Abb.3 zeigt - im allgemeinen eine eindeutige Funktion der Legierungszusammensetzung.

2.2.1.1. Meßmethode

Erste Versuche zur Registrierung der Einstellung eines Mischphasen-Dampf-Gleichgewichts mittels Widerstandsmessung machten H. Reinhold und K. Schmitt [31] im Jahre 1938. Sie bestimmten die Gleichgewichtszusammensetzung des Schwefeldampfes über Schwefel-Silber Ag_2S dadurch, daß sie die starke Änderung der Leitfähigkeit dieser halbleitenden Verbindung bestimmten.

In Edelmetallen gilt für den spezifischen elektischen Zusatzwiderstand eine Beziehung von J.O. Linde [32]:

(15) $$\alpha_i = \lambda_i z_i^2$$

Dabei stellt z_i die sog. Überschußladung, die sich aus der Valenzdifferenz zwischen Matrix und Zusatz i ergibt, und λ_i eine für die jeweilige Matrix spezifische Konstante dar. Für Arsen und Antimon in Silber und Kupfer ist z_i gleich 4. Die Werte für α_i liegen dementsprechend zwischen 5,4 und 8,3 $\mu\Omega$cm pro Atom%. Der spezifische Widerstand der festen Lösung setzt sich in Näherung aus dem temperaturabhängigen Widerstand der Matrix $\rho_o(T)$ und dem Zusatzwiderstand ξ zusammen, der von der Temperatur unabhängig und der Konzentration der Fremdatome direkt proportional ist (Matthiesen-Regel). Es gilt:

(16.1) $$\rho = \rho_o(T) + \xi$$

(16.2) $$\rho = \rho_o(T) + \alpha_i x_i$$

Bei höheren Fremdatomkonzentrationen ergibt sich eine leichte Abweichung des Zusatzwiderstandes vom linearen Verlauf, die sich durch einen quadratischen Ansatz befriedigend beschreiben läßt:

(17) $$\varphi = \alpha_i x_i - \delta_i x_i^2$$

Bei Verwendung von Drähten gilt für den Widerstand der Meßprobe:

(18) $$R = \rho_o l/q$$

Dabei bedeuten: l: Meßlänge

q: Querschnitt des Probendrahts

Der Gehalt der Probe an Legierungsatomen wird dadurch bestimmt, daß zunächst der reine Edelmetalldraht auf die Temperatur T_2 erhitzt wird, wobei T_1 noch so klein bleibt, daß kein meßbarer Dampfdruck der Komponente i im Rezipienten vorliegt. Da der Verlauf des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur bekannt ist, kann die Thermoelementanzeige überprüft werden, indem man den Edelmetalldraht als Widerstandsthermometer verwendet. Hält man diese Bedingung aufrecht, ändert sich der Widerstand über lange Zeiten nicht meßbar. Die Aufnahme der Komponente i kann nun durch stufenweises Erhöhen von T_1 systematisch über den gesamten Löslichkeitsbereich verfolgt werden. Bei hinreichend langsamer Temperatursteigerung ist auch eine kontinuierliche Messung in solchen Systemen durchführbar, deren Einstellzeiten nicht zu groß sind. Der Widerstand der Meßprobe wird sich dann um den Betrag erhöhen, der nach Gl(17) der aufgenommenen Menge an Fremdatomen entspricht. Es gilt:

(18.2) $$R = (\rho_o + \varphi)\, l/q$$

Der Legierungsgehalt kann nun ohne Kenntnis der Werte von l und q unter Annahme deren zeitlicher Konstanz aus dem Widerstandsverhältnis des Legierungsdrahts zum Reinmetalldraht

bei gleicher Temperatur R/R_o aus den Gleichungen (17) und (18) bestimmt werden. Es folgt:

$$x_1 = \frac{1}{2}\frac{\alpha_i}{\delta_i} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\frac{\alpha_i}{\delta_i}\right)^2 - \frac{\rho_o}{\delta_i}\left(\frac{R}{R_o} - 1\right)} \qquad (19)$$

Die Koeffizienten α_i und δ_i können aus den Literaturdaten für die Zusatzwiderstände berechnet werden.

Die Widerstandsmessung erfolgt zweckmäßigerweise mit einer Strom-Spannungs-Meßmethode. Unter der Voraussetzung, daß der fließende Strom zeitlich konstant ist, braucht nur die an der Meßlänge abfallende Spannung stromlos abgegriffen und das Verhältnis U/U_o registriert zu werden.

2.2.1.2. Entwickelte Apparatur

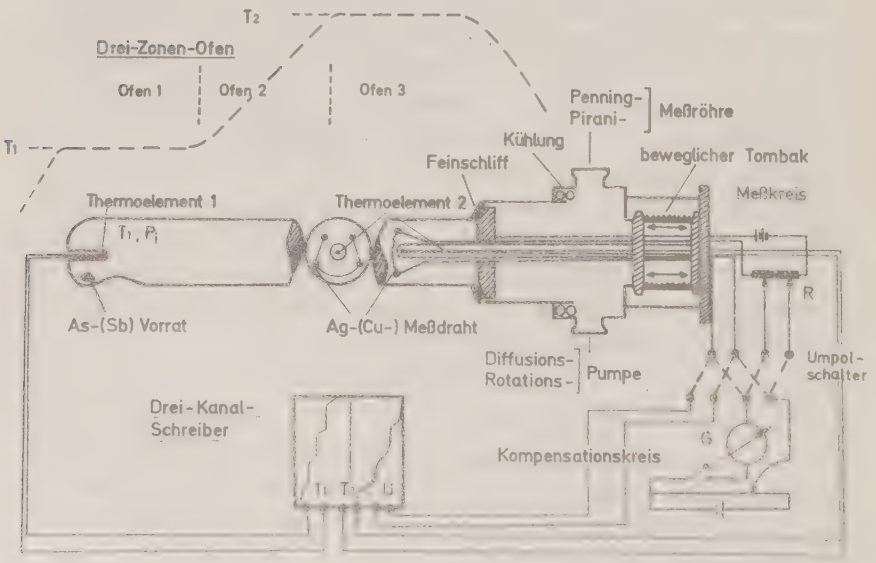


Abb.5: Schematische Darstellung der Meßeinrichtung

Die Abb.5 zeigt eine schematische Darstellung der nach den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Prinzipien aufgebauten Meßeinrichtung: Die Apparatur besteht aus drei Einzelelementen: Dem Rezipienten mit Meßkopf, dem Meßsystem und dem Gradientenofen.

Der Rezipient

Der Rezipient besteht aus einem einseitig geschlossenen Quarzrohr von 500 mm Länge und 40 mm Durchmesser. Am geschlossenen Ende ist eine Mulde für den Vorrat an Legierungselement eingeblasen und eine Führung für ein Meßthermoelement eingesetzt. Am anderen Ende ist das Quarzrohr etwa 100 mm vor der Öffnung aufgeweitet. Diese Aufweitung ist so angeschliffen, daß der Meßkopf genau hineinpaßt. Das offene Ende des Rezipienten wurde vakuumdicht in einen Metallflansch eingekittet. Dieser ist an ein Vakuumsystem mit Diffusions- und Rotationspumpen angeschlossen, durch das der Rezipient bis auf ein Endvakuum von einigen 10^{-6} Torr evakuiert werden kann.

Der Meßkopf besteht aus einem dünnen Quarzrohr mit einem angeblasenen Quarzteller. Dieser Teller ist in der Weise angeschliffen, daß er genau auf den Gegenschliff im Rezipienten paßt und ihn dicht abschließen kann. Mit einem elastischen Tombakschlauch wird der Meßkopf horizontal beweglich im Rezipienten geführt. Der Quarzteller dient dann als Ventil: Vor einer Messung wird der Tombakschlauch mit Hilfe eines Drehgewindes ausgedehnt, so daß die Dichtflächen geöffnet sind, und der Rezipient evakuiert. Dann wird der Widerstand gegen den Tombakschlauch gelockert. Dieser zieht sich durch den äußeren Luftdruck elastisch zusammen und preßt die beiden Quarzschliffe aufeinander. Dadurch wird während einer Messung der eigentliche Rezipient vom Pumpraum abgetrennt.

In den Quarzteller des Meßkopfes sind vier vakuumdichte Stromdurchführungen aus Molybdän eingeschmolzen. Diese tragen die Meßprobe und ermöglichen die kontinuierliche Mes-

sung des spezifischen Widerstandes während eines Versuchs.

Das Meßsystem

Die Überlegungen in Kapitel 2.2.1.1. haben gezeigt, daß zur Bestimmung der Konzentration über eine Messung des Zusatzwiderstandes der Legierung nur die Messung des Probenwiderstandes notwendig ist.

Zur Widerstandsmessung wurde eine Gleichstrom-Spannungs-Methode verwendet: Ein Siemens-Konstanter liefert auf 10^{-6} stabilisierte Ströme. Dieser - im allgemeinen in der Größe von einigen Milliampere - wird über zwei Durchführungen auf die Meßprobe gegeben und der Spannungsabfall an den Potentialklemmen stromlos abgegriffen. Über einen Normalwiderstand kann der fließende Strom gemessen und dessen Konstanz geprüft werden. Weiterhin kann der Strom während eines Versuchs jederzeit umgepolt werden, um festzustellen, ob parasitäre Thermospannungen auftreten.

Die Änderung des Spannungsabfalls an der Meßprobe während eines Versuchs wurde durch Kompensation auf 10 μV genau bestimmt. Gleichzeitig wurde die Meßspannung auf einen Schreiber gegeben, um die Gleichgewichtseinstellung verfolgen zu können.

Alle Verkabelungen im Meßsystem wurden mit abgeschirmten Kabeln vorgenommen, um eine Beeinflussung der Meßspannung durch die Ofenregelung zu vermeiden.

Der Gradientenofen

Um im Rezipienten ein geeignetes Dampfdruckverhältnis p_i/p_{io} herzustellen, muß dieser in einen kontrollierbaren Temperaturgradienten gebracht werden. Dazu wurde ein Drei-Zonen -Ofen gebaut, der in Abb.6a schematisch dargestellt

ist. Er besteht aus drei einzelnen, widerstandsbeheizten

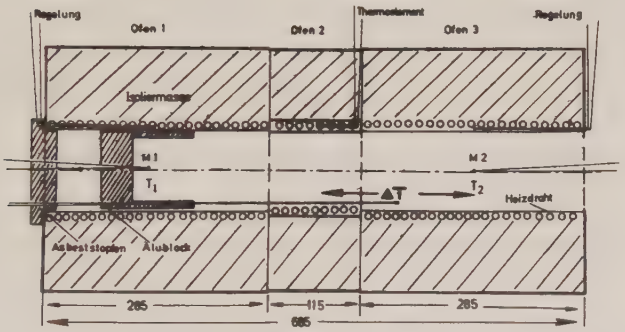


Abb.6a: Schematische Darstellung des Drei-Zonen-Ofens

Öfen, die zu einer Einheit zusammengefügt wurden.

Damit zwei definierte Temperaturen über längere Zeiten gewährleistet werden, müssen die einzelnen Öfen gut entkoppelt sein, d.h. der Wärmetransfer zwischen den einzelnen Öfen soll so gering sein, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Regelstrecken auftritt. Andererseits darf zwischen den beiden Zonen konstanter Temperatur keine Senke auftreten, da sonst Kondensation der flüchtigen Komponente an dieser Stelle erfolgt und die Messung verfälscht wird.
In Vorversuchen wurde daher untersucht, wie weit die mittlere Ofeneinheit bei Veränderung des Temperaturgradienten jeweils nachgeregelt werden mußte. Abb.6b gibt dabei erhaltene Temperaturprofile längs der Ofenstrecke wieder.

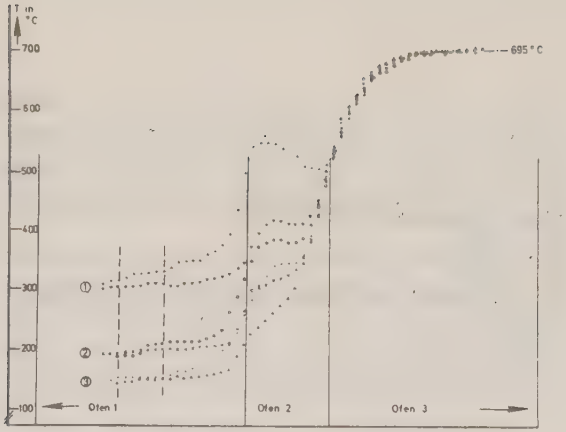


Abb.6b: Temperaturprofile längs des Drei-Zonen-Ofens

Die Regelstrecken von Ofen 1 und 3 wurden je mit einem elektronischen Zweipunktregler der Fa. Ruhstrat, Göttingen, betrieben, der in einer Arbeit von V. Schlett [33] ausführlich beschrieben wird. Mit diesen Reglern und mit Hilfe einer Außentemperaturregelung konnte die Ofentemperatur über längere Zeiten besser als zwei Grad konstant gehalten werden. Bei einer Reihe von Messungen zum Schluß der Versuchsarbeiten wurde ein neuartiger Regler eingesetzt, der nach dem Prinzip der Periodengruppenschaltung arbeitet [+]. Mit dieser Regelung konnte die Temperaturkonstanz verbessert werden, so daß in günstigen Fällen Temperaturschwankungen von nur 0,25°C auftraten.

Als Temperaturfühler zur Regelung bzw. Messung dienten sechs Ni/NiCr-Thermoelemente von 0,3 mmϕ, deren Vergleichslötstellen in elektronisch geregelten Thermotöpfen auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Dabei waren die Meß-

[+] Dieser Regler wurde von Herrn Dipl.-Phys. K. Nortrup entwickelt. Für dessen Überlassung möchte ich ihm herzlich danken. Siehe auch Anhang 6.2.

thermoelemente M1 und M2 durch Einschmelzungen direkt in den Rezipienten eingebaut, während M3 horizontal verschiebbar war, um den Temperaturgradienten bestimmen zu können.

Zur Messung der Thermospannung standen ein Spannungskompensator sowie als Nullpunktsverstärker ein Nanovoltmeter zur Verfügung, so daß die Temperaturen besser als 1/10°C genau gemessen werden konnten.

2.2.1.3. Überlegungen zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung

Bei einer Messung in der beschriebenen Apparatur treten bei der Legierungsbildung mit der Gleichgewichtskonzentration folgende Elementarprozesse auf:

1) Transport der Legierungsatome innerhalb des Rezipienten vom Reservoir bis zur Meßprobe

2) Phasengrenzreaktion an der Oberfläche der Probe

3) Diffusionsprozeß innerhalb der Meßprobe bis zur Gleichgewichtskonzentration, die durch das vorgegebene Dampfdruckverhältnis bestimmt wird

Teilschritt 1 stellt einen durch die Gasdiffusion gesteuerten Prozeß, Teilschritt 3 einen durch die Festkörperdiffusion bestimmten Prozeß dar. Allerdings wird im Laufe eines Versuchs die Gasdiffusion dadurch fortwährend verlangsamt, daß sich gleichzeitig über der entstehenden Legierung ein durch die momentan vorliegende Konzentration bestimmter Partialdruck an Legierungsatomen als Gegendruck ausbildet, der den weiteren Nachtransport hemmt.
Die als Schritt 2 bezeichnete Phasengrenzreaktion hängt vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Meßprobe ab und kann, wie Versuche mit verschiedenen Probendurchmesser gezeigt haben, vernachlässigt werden.

Th. Hehenkamp und R. Wübbenhorst [34] haben die Vorgänge,

die bei der Einstellung des Gleichgewichts im Reaktionsrohr auftreten, untersucht und von einem kinetischen Standpunkt aus analysiert. Dabei erhielten sie für den Nachtransport der Legierungsatome in der Dampfphase des Rezipienten mit einigen vereinfachenden Annahmen folgende Differentialgleichung:

(20)
$$\frac{d\,G}{d\,t} + k \cdot p_{io} \cdot \beta \cdot \gamma_i G = 0$$

mit:
$$K = \frac{8}{3 \cdot 10^3} \cdot \frac{F^2}{L \cdot U} \cdot \sqrt{\frac{2M_D}{\pi \cdot R \cdot T}}$$

$$\beta = \frac{M_M}{M_i} \cdot \frac{1}{m_M}$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

Dabei bedeuten:
- G: Durchflußmenge in g/sec
- γ_i: Aktivitätskoeffizient
- F,L,U: Geometriefaktoren des verwendeten Rezipienten
- M_D: Molekulargewicht der über die Dampfphase transportierten Molekel
- M_M: Atomgewicht der Matrix
- m_M: Gewicht der Matrix
- M_i: Atomgewicht der Legierungskomponente
- T: absolute Temperatur (Mittelwert längs des Rezipienten)

Als Lösung der Differentialgleichung (20) ergibt sich unter Berücksichtigung der bei einem Versuch vorgegebenen Randbedingungen:

$$G\ (t \to \infty) = 0 \quad \text{und} \quad G\ (t=0) = K \cdot p_i$$

folgende Exponentialfunktion:

(21.1)
$$G\ (t) = K \cdot p_i \exp\ (-K \cdot p_{io} \cdot \beta \gamma_i \cdot t)$$

Der Nachtransport an Legierungsatomen wird also durch eine

Exponentialfunktion gesteuert, die folgende Zeitkonstante hat:

(21.2.) $$\tau_G = \frac{1}{K \cdot p_{io} \cdot \beta \cdot f_i}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Nachtransport der Legierungsatome über die Dampfphase vollständig erfolgt ist,und eine mögliche Phasengrenzreaktion schnell genug erfolgt, wird der Teilschritt 3 allein durch die Festkörperdiffusion bestimmt. Nach W. Jost [35] gilt für die Zeitkonstante, die bei der Festkörperdiffusion entsprechend exp($-t/\tau$) das stationäre Gleichgewicht kontrolliert, die Beziehung:

(22) $$\tau_F = \frac{R^2}{\pi^2 \cdot D}$$

Dabei bedeuten:

R: Diffusionsweg (Lineardimension der Probe)

D: chemischer Diffusionskoeffizient

Nach etwa 5τ hat man sich dem jeweiligen stationären Gleichgewicht bis auf etwa 0,67% genähert.

Die oben durchgeführten Überlegungen geben eine Möglichkeit, die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung für die Aktivitätsmessung abzuschätzen:
Unter Verwendung von Daten aus der Literatur [36] sowie der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Aktivitäts- und Diffusionsergebnissen wurden die 5τ-Zeiten für die Festkörper- und Gasdiffusion berechnet. Diese sind in Abb.7 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

Als Isothermentemperatur wurde 700°C gewählt. Die horizontalen Kurven geben die Zeiten für das Erreichen der Gleichgewichtskonzentration durch Festkörperdiffusion wieder. Diese verringern sich bei höherer Konzentration wegen der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten.

Die steilen Kurven geben die Zeiten an, die zum Nach-

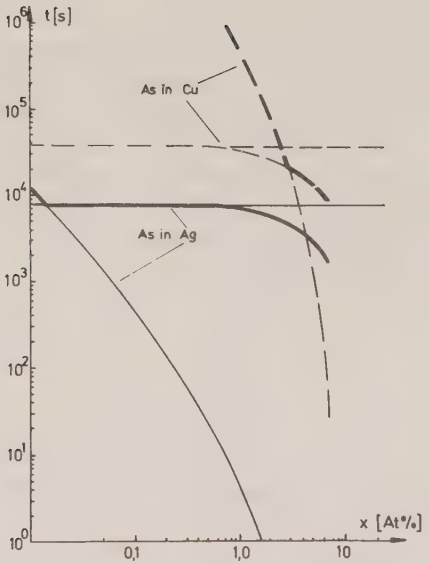


Abb.7: Die zur Annäherung an den Gleichgewichtszustand von 0,67% erforderlichen Reaktionszeiten als Funktion der Probenkonzentration

transport der Legierungsatome über die Dampfphase benötigt werden. Der steile Abfall der Einstellzeiten mit der Konzentration erklärt sich im wesentlichen durch die starke Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten.

Aus dem Kinetikdiagramm in Abb.7 können wesentliche Informationen über die Anwendbarkeit der aufgebauten Apparatur gewonnen werden: Man erkennt, daß im System Kupfer-Arsen der Nachtransport fast immer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während im System Silber-Arsen bis auf sehr

kleine Konzentrationen (< 0,1%) die Festkörperdiffusion bestimmend ist. In diesem Bereich können aus den Einstellzeiten des Reaktionsgleichgewichts die Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Allerdings stellte Ch. Raub [24] fest, daß die mit einem solchen Verfahren ermittelten Diffusionskoeffizienten erheblich von denen mit den üblichen Methoden erzielten Werten abweichen.

2.2.2. Versuche und Ergebnisse

Zunächst wurden mit der entwickelten Meßeinrichtung bei 695°C Übersichtsmessungen an den Systemen Ag-As, Cu-As und Ag-Sb durchgeführt. Dabei und auf Grund der im vorigen Kapitel durchgeführten Überlegungen zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung erwies sich die vorhandene Meßeinrichtung als besonders geeignet für das System Silber-Arsen, auf das sich die weiteren Messungen zur Temperaturabhängigkeit beschränkten.

2.2.2.1. Durchführung der Versuche

Bei einer Messung wurde folgendermaßen vorgegangen: Arsen der Reinheit 99,98% der Fa. Koch Light Laboratories Ltd. wird in genügender Menge mit Hilfe eines Schiebers in den Rezipienten eingebracht. Der Probendraht (i.a. 50 µm ø) aus Silber der Reinheit 99,999% der Fa. Degussa wird auf dem Meßkopf mit Hilfe von Halterungen aus Wolfram-Folien an den Stromdurchführungen befestigt, der Meßkopf in den Rezipienten eingebaut und dieser auf einige 10^{-6} Torr evakuiert. Mit einer Strom-Spannungsmeßbrücke wird der Spannungsabfall gemessen und dieser durch Vergleich mit Literaturdaten auf den spezifischen Widerstand umgeeicht. Dann wird die Zone 3 des Gradientenofens auf die Isothermentemperatur aufgeheizt. Durch Verfolgung der Widerstandsänderung wird der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes kontrolliert bzw. die aus der Widerstandsänderung mit Literaturwerten

folgende Temperatur mit der Thermoelementanzeige verglichen.

Zunächst wird nun die Meßprobe längere Zeit auf der Isothermentemperatur gehalten, um die Widerstands- und Temperaturkonstanz zu prüfen. Dann wird die Seite mit dem Arsenvorrat - also Ofen 1 - in kleinen Schritten nachgeheizt, wobei jeweils zwischen den einzelnen Temperaturerhöhungen das Gleichgewicht abgewartet und die durch die Änderung der Probenkonzentration verursachte Widerstandsänderung gemessen wird. Zur kontinuierlichen Kontrolle werden Isothermentemperatur, Temperatur der flüchtigen Komponente und der spezifische Widerstand auf einen Dreikanalschreiber gegeben. Abb.8 gibt ein Originalmeßblatt des Schreibers wieder.

Abb.8: Original-Meßblatt des Dreikanalschreibers

Auf dem Meßblatt werden - von oben gesehen - die Thermospannungen U-M 1, U-M 2 und die Meßspannung U registriert.

Bei dem hier aufgeführten Versuch wurde die Isothermentemperatur während der Versuchszeit von etwa 10 Stunden konstant gehalten und die Temperatur des Arsen-Reservoirs von ca 250°C auf 350°C in Schritten von etwa 10°C erhöht.

Man erkennt einen deutlichen Meßeffekt: Nach der Erhöhung von T_1 tritt jeweils mit einer gewissen Phasenverzögerung ein Widerstandsanstieg ein, der nach hinreichender Zeit in eine Sättigung einmündet. Dieser Sättigungswert ist so empfindlich, daß die Regelschwankungen des Ofens 1 verfolgt werden können.
An einer Meßprobe können mehrere Meßreihen durchgeführt werden. Dabei wird so verfahren, daß von niedrigen Temperaturen ausgehend schrittweise bis zu hohen Werten gemessen und dann wieder abgekühlt wird, um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Widerstandswerte nachzuprüfen.

In mehreren Fällen wurde die Meßprobe bei einer definierten Konzentration abgekühlt, aus dem Rezipienten ausgebaut und deren Arsengehalt durch quantitative Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde nachgemessen. Wegen der geringen Dicke der Drähte konnte allerdings nur die Oberflächenkonzentration bestimmt werden. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung.

2.2.3.6. Auswertung der Versuche

Im System Silber-Arsen wurden an neun verschiedenen Meßproben gelungene Experimente durchgeführt. Da in günstigen Fällen verschiedene Meßserien an einer Probe durchgeführt werden konnten, waren 20 auswertbare Meßreihen vorhanden. Bei den Versuchen war die Isothermentemperatur zwischen 500°C und 750°C variiert worden. Der Temperaturbereich war zu niedrigen Temperaturen dadurch begrenzt, daß die Einstellzeiten infolge der langsamer werdenden Festkörperdiffusion zu lang wurden, bei hohen Temperaturen dadurch, daß schon eine merkliche Silberverdampfung eintrat.

Bei jeder Versuchsserie ergab sich ein Registrierstreifen, wie er in Abb.8 dargestellt ist. Die genauen Werte der Thermospannungen und der Meßspannung konnten allerdings, wie in Kapitel 2.2.1.2. beschrieben, äußerst genau durch Kompensation bestimmt werden. Zur Auswertung dieser Daten wurde ein Computerprogramm erstellt: Dabei werden zunächst für die Dampfdruckkurven der Reinelemente und für die Zusatzwiderstände aus den Literaturdaten die analytischen Funktionen bestimmt. Bei der Auswertung wird durch Eingabe der Thermospannungen U-M1 und U-M2 die Aktivität, durch Eingabe der Meßspannungen die zugehörige Konzentration bestimmt. Daraus wird dann der Aktivitätskoeffizient berechnet, der zur Bestimmung der Exzeßgrößen benötigt wird.

In der Tabelle 2 im Anhang sind die Versuchsergebnisse für die Probe 43 zusammengestellt. Die Numerierung der Versuche wurde dem gesamten Versuchsprogramm entnommen. Aufgeführt sind die Temperaturen der Thermoelemente M1 und M2, die die Aktivität bestimmen, die Meßspannungen U_{ZT} und U, aus denen die Konzentration errechnet wird, sowie die Aktivitätskoeffizienten.

2.2.2.3. Bemerkungen zur Meßgenauigkeit

Neben systematischen Fehlern, auf die in der Diskussion noch eingegangen wird, treten bei dem beschriebenen Verfahren Meßfehler auf, die hier abgeschätzt werden sollen:

Der maximale, relative Fehler bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

1) Der durch Temperaturschwankungen während der Gleichgewichtseinstellung und bei der Temperaturmessung verursachte Fehler in der vorgegebenen Aktivität

2) Der bei der Errechnung der Gleichgewichtskonzentration nach Gl(19) auftretende Fehler, der durch die Messung von U und U_o verursacht wird.

Damit ergibt sich als maximaler, relativer Fehler für f_i:

$$(23.1) \qquad \left(\frac{\Delta f_i}{f_i}\right)_{Max} = \frac{\Delta p_i}{p_i} + \frac{\Delta p_{io}}{p_{io}} + \frac{\Delta x_i}{x_i}$$

Mit Gl(14) und Gl(19) folgt daraus:

$$(23.2) \qquad \left(\frac{\Delta f_i}{f_i}\right)_{Max} = \frac{\Delta H}{RT_i} \cdot \frac{\Delta T_i}{T_i} + \frac{\Delta H}{RT_{io}} \cdot \frac{\Delta T}{T_{io}} + \frac{\Delta U_o}{U_o} + \frac{\Delta U}{U}$$

Wegen der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks hat der Fehler bei der Temperaturmessung einen starken Einfluß. Mit einem Literaturwert von $\Delta H = 7{,}75$kcal/Mol für die Verdampfungsenthalpie von Arsen folgt für den Faktor $\Delta H/RT$ ein numerischer Wert zwischen 7,8 (bei 500°K) und 3,4 (bei 1000°K). Das heißt, ein Temperaturfehler von 1% bei einer Messung bewirkt einen Fehler im Aktivitätskoeffizienten von mehr als zwölf Prozent.
Bei der Entwicklung der Apparatur war eine Meßgenauigkeit von besser als 10% gefordert. Diese Genauigkeit ist bei maximalen Temperaturschwankungen von 2°C bestens gewährleistet. Die Fehler bei der Konzentrationsbestimmung können dagegen vernachlässigt werden, da der Spannungsabfall mit elektronischen Meßgeräten jeweils besser als ein Prozent bestimmt werden konnte.

2.3. Diffusionsmessungen

Im System Silber-Arsen waren zu Beginn dieser Arbeit keine Diffusionsdaten bekannt. Zur Abschätzung der Kinetik der in Kapitel 2.1.1.1. beschriebenen Apparatur für Aktivitätsmessungen war allerdings die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten erforderlich. Außerdem kann, wie V. Schlett [33] gezeigt hat, aus der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten unter bestimmten Zusatzannahmen der

thermodynamische Faktor bestimmt werden.

Aus diesen Gründen erschien es sinnvoll, zusätzlich Diffusionsmessungen durchzuführen [+]. Dabei wurde einmal die Meßmethode der " Dünnen Schicht " und weiterhin die Meßmethode des " Zweifach Unendlichen Halbraums " verwendet. Über Theorie, Technik und Auswertung von Diffusionsmessungen wird in verschiedenen Arbeiten ausführlich berichtet [33,37]. An dieser Stelle soll daher nur auf einige zum Verständnis der Experimente wichtige Punkte eingegangen werden.

Eine phänomenologische Beschreibung der Diffusion führt zu den beiden Fick'schen Gleichungen:

(24) $$\underline{j} = - D \cdot \operatorname{grad} c$$

(25) $$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \cdot \operatorname{grad} c)$$

Dabei bedeuten:

j: Materiestrom
c: Konzentration in Mol/cm^3
D: Diffusionskoeffizient

Es gilt für den Diffusionskoeffizienten die exponentielle Temperaturabhängigkeit:

(26) $$D = D_o \cdot \exp(-Q/RT)$$

wobei Q die Aktivierungsenergie der Diffusion bedeutet.

Zur Auswertung von Diffusionsmessungen müssen die zweite Fick'sche Gleichung gelöst und die durch die verwendete Meßmethode vorgegebenen Randbedingungen berücksichtigt werden.

2.3.1. Meßmethode " Dünne Schicht "

2.3.1.1. Allgemeine Bemerkungen

Eine spezielle Lösung der zweiten Fick'schen Gleichung

[+] Die Diffusionsglühungen erfolgten in einer von Herrn Dipl.-Phys. V. Schlett aufgebauten Apparatur. Für seine

für die Randbedingung der dünnen Schicht lautet:

$$(27) \qquad c(l,t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi D \cdot t}} \exp(-l^2/4D \cdot t)$$

l = Eindringtiefe

Dabei bedeutet s die Substanzmenge der dünnen Schicht, die aber zur Auswertung nicht bekannt zu sein braucht.
Eine logarithmische Auftragung des Konzentrationsprofils gegen das Quadrat der Eindringtiefe liefert als Steigung das Produkt $(-1/4D \cdot t)$ und bei bekannter Diffusionszeit den Diffusionskoeffizienten.
Die dünne Schicht wird durch Aufdampfen oder durch elektrolytische Abscheidung auf die Probe gebracht. Der Vorteil dieser Meßmethode ist, daß noch dicht unterhalb des Schmelzpunktes der Matrix gemessen werden kann.

2.3.1.2. Messungen und Ergebnisse

Es wurden Messungen im Temperaturbereich von 600°C bis auf 950°C durchgeführt.
Als Meßprobe dienten an den Stirnflächen polierte, 3 mm lange Silberronden der Reinheit 99,999% mit 6 mm ø, auf die unter UHV Arsen aufgedampft worden war. Um ein Abdampfen des Arsens während des Versuchs zu verhindern, wurden je zwei Ronden in einer Thermotransportapparatur, die von W. Rembges ausführlich beschrieben wird [38], mit den Stirnflächen gegeneinander, fünf Minuten bei ca 800°C unter Schutzgas verschweißt. Diese Proben wurden auf 5 mm ø abgedreht und anschließend wiederum unter Schutzgas der Diffusionsglühung unterzogen.

J. Böcker [39] hat die bei Diffusionsexperimenten auftretenden Fehlerquellen einer eingehenden Analyse unterzogen. Dabei geht es darum, einerseits den durch die Verschweißung und das Aufheizen der Probe verursachten Fehler

zu minimieren, ohne - etwa durch zu lange Diffusionszeiten - die vorgegebene Randbedingung zu verletzen. Andererseits zeigt sich, daß der Hauptfehler im Meßergebnis durch Temperaturschwankungen verursacht wird, da dieser - wie bei der Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten in Gl (23.2) - exponentiell in das Ergebnis eingeht. Diese Erfahrungen wurden bei den vorliegenden Untersuchungen weitgehend berücksichtigt.

Die diffundierten Proben wurden in leitfähiges Kunstharz eingebettet, angeschliffen und mit Diamantpaste bis zur Körnung von 0,25 μm poliert. Mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde[+] konnte das Konzentrationsprofil gemessen werden. Ein derartiges Profil ist in Abb.9 dargestellt. Zur ge-

Abb.9: Konzentrationsprofil der Mikrosonde ; x ≙ 1

naueren Auswertung wurde mit einem von K. Remke [40] angegebenen Computerprogramm der Konzentrations-Weg-Kurve eine Gauß-Kurve angepaßt und daraus gemäß Gl (27) der Diffusions-

[+]Fa. Applied Research Laboratories (E.K-M.-12CCC)

koeffizient bestimmt. Da mit zwei Spektrometern der Mikrosonde gemessen wurde, liegen für jede Probe zwei Messungen vor. Die Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten sind zusammen mit den Versuchstemperaturen und Glühzeiten in Tabelle 3 im Anhang zusammengestellt. In Abb.10 sind die korrigierten Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Mit der Methode der kleinsten Fehler-

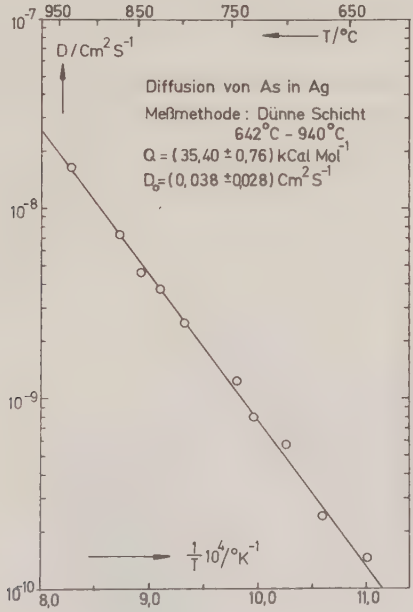


Abb.10: Ergebnisse der Diffusionsmessungen, Meßmethode " Dünne Schicht "

quadrate wurde eine Ausgleichsgerade bestimmt und gemäß Gl(26) die Aktivierungsenergie Q und der praeexponentielle Faktor D_o errechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

$$Q = (35{,}40 \pm 0{,}76)\ \text{kcal/Mol}$$

$$D_o = (0{,}038 \pm 0{,}028)\ \text{cm}^2/\text{s}$$

2.3.2. Meßmethode " Zweifach Unendlicher Halbraum "

2.3.2.1. Allgemeine Bemerkungen

Eine spezielle Lösung der zweiten Fick'schen Gleichung für die Randbedingung des zweifach unendlichen Halbraums lautet:

(28) $$c(l,t) = \frac{c_o}{2}\left[1 - \mathrm{erf}(l/2\sqrt{D \cdot t})\right]$$

c_o: Ausgangskonzentration

Dabei stellt erf die sog. Fehlerfunktion dar, die folgendermaßen definiert ist:

(29) $$\mathrm{erf}(l) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^l \exp(-\eta^2)\,d\eta$$

In dieser Lösung ist allerdings der Diffusionskoeffizient als konstant angenommen. Berücksichtigt man dessen Konzentrationsabhängigkeit, treten Komplikationen bei der Lösung von Gl(25) auf. Es müssen dann Substitutionen durchgeführt werden, wobei keine geschlossene Lösung der Differentialgleichung (25) angegeben werden kann. Eine numerische Auswertung dieser Gleichung nach den Methoden von Boltzmann-Matano [41] und L.D. Hall [42] liefert den konzentrationsabhängigen, chemischen Diffusionskoeffizienten. Dabei können die mit der Hall'schen Methode erhaltenen Werte mit guter Genauigkeit auf die unendlich verdünnte Lösung extrapoliert werden.

2.3.2.2. Messungen und Ergebnisse

Es wurden Messungen an drei Legierungen mit zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen- 4,25 Gew% und 1,56 Gew% - durchgeführt. Dabei konnte - gemäß dem Zustandsdiagramm in Abb.4-der gesamte mögliche Temperaturbereich erfaßt werden.

Die Legierungen wurden auf folgende Weise hergestellt:

Eingewogene Mengen Silber der Reinheit 99,999% und Arsen der Reinheit 99,98% wurden in Quarzampullen evakuiert, im Tammanofen unter Schütteln aufgeschmolzen und anschließend einige Wochen zwecks Homogenisierung wenig unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Dann wurden die Proben auf 6 mm ø gehämmert, zur Rekristallisation erneut unter Vakuum geglüht und in 4 mm lange, planparallele Scheiben geschnitten. Diese Ronden wurden mit jeweils zwei Silberronden zu einer Diffusionsprobe verschweißt und auf 5 mm ø abgedreht.

Bei den ersten Versuchen zeigte sich die Notwendigkeit, die Diffusionsproben in einen Edelstahlmantel einzuschrumpfen, um ein Ausdampfen des Arsens während des Versuchs zu verhindern. Abb.11 zeigt ein lichtmikroskopisches Bild einer diffundierten Probe. Man erkennt an der Grenze Stahlmantel-

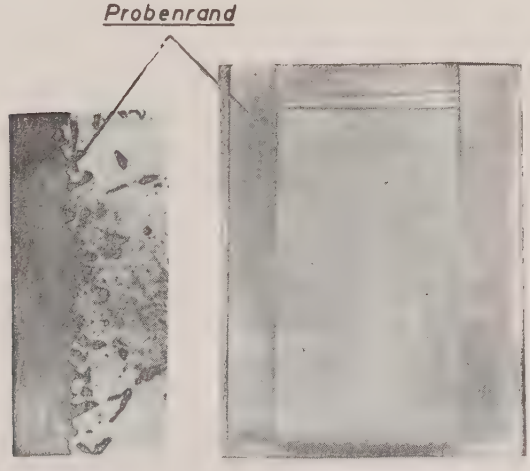


Abb.11: Lichtmikroskopisches Bild einer Diffusionsprobe

Legierung einen schmalen, heterogenen Bereich der Dreiphasendiffusion mit Arsenanreicherungen. Auf den Bereich

in der Mitte der Probe hatte dies jedoch keinen Einfluß. Hier wurden die Diffusionsprofile vermessen.

Mit den Legierungen A und B (4,25 Gew%) wurde im Bereich von 600°C bis 750°C, mit der Legierung C (1,56 Gew%) von 650°C bis 900°C gemessen:
Die diffundierten Proben wurden - wie bereits im Kapitel 2.3.1.2. beschrieben - aufbereitet, um die Konzentrations-Weg-Kurve mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zu messen. Auf Grund der Probenanordnung liefert jede Meßprobe zwei physikalisch unabhängige Profile, so daß bei der Verwendung von zwei Spektrometern je vier Meßreihen zur Verfügung stehen. Die Auswertung der Konzentrationsprofile erfolgte mit dem von J. Giesen [37] angegebenen und von V. Schlett [33] verbesserten Computerprogramm " MATANO ". Die Mittelwerte dieser errechneten chemischen Diffusionskoeffizienten sind zusammen mit den Versuchstemperaturen und den Glühzeiten für die verschiedenen Konzentrationen als Parameter in Tabelle 4 im Anhang zusammengestellt.

In Abb.12 sind die für die unendlich verdünnten Lösungen extrapolierten Diffusionskoeffizienten logarithmisch als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde wieder die Ausgleichsgerade bestimmt und gemäß Gl(26) die Aktivierungsenergie Q und der praeexponentielle Faktor D_o berechnet. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

$$Q = (35{,}71 \pm 0{,}92)\ \text{kcal/Mol}$$
$$D_o = (0{,}042 \pm 0{,}039)\ \text{cm}^2/\text{s}$$

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, die mit der Meßmethode der " Dünnen Schicht " gemessen wurden, so kann man eine recht befriedigende Übereinstimmung feststellen. Die Fehlerbreite für D_o ist hier allerdings größer als im vorhergehenden Falle. Dies beruht darauf, daß die Messung

in einem relativ schmalen Temperaturbereich erfolgte.

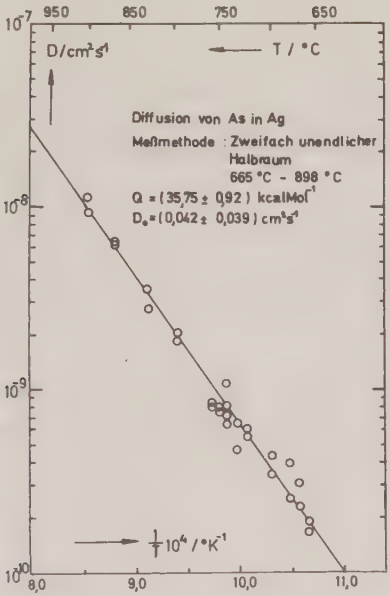


Abb.12: Ergebnisse der Diffusionsmessungen, Meßmethode " Zweifach Unendlicher Halbraum "

In den Abb.13a und 13b im Anhang sind die chemischen Diffusionskoeffizienten mit verschiedenen Konzentrationen als Parameter gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Man erkennt jeweils den Charakter der Arrheniusgeraden. In den Abb.14 und 15 im Anhang sind die durch Ausgleichsgeraden bestimmten Aktivierungsenergien Q und praeexponentiellen Faktoren D_o als Funktion der Konzentration dargestellt. In beiden Fällen ergibt sich dabei ein Anstieg, der schon

von anderen Autoren [33,37] beobachtet wurde. Wegen der bereits erwähnten großen Fehler wurden diese Zusammenhänge, die für die hier interessierenden thermodynamischen Fragen keine Bedeutung haben, nicht weiter untersucht.

3. Diskussion und Interpretation der Meßergebnisse

3.1. Bestimmung der thermodynamischen Bildungsdaten

Aus den Meßergebnissen sollen nun die thermodynamischen Bildungsdaten im System Silber-Arsen bestimmt werden. Wie in Kapitel 1.1. gezeigt wurde, ist die charakteristische Größe für die Beschreibung einer realen Lösung der Überschußwert der freien Gibbs'schen Enthalpie. Sie gibt einen Einblick in die Bindungsverhältnisse und gestattet gewisse Aussagen über die Elektronenstruktur der Mischphase. Ist die Temperaturabhängigkeit der freien Exzeßenthalpien bekannt, lassen sich mit der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung die Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}$ und die Exzeßentropie $\overline{\Delta S}^{xs}$ bestimmen.

Nach einem von B. Predel und U. Schallner [17] angegebenen Modell werden die Überschußwerte der freien Gibbs'schen Enthalpie durch folgende bei der Legierungsbildung zu berücksichtigende Effekte verursacht:

1) Da im allgemeinen Lösung und gelöster Stoff unterschiedliche Atomvolumina haben, wird das Gitter der Matrix elastisch verzerrt.
2) Unterscheiden sich die reinen Legierungspartner in ihrer Gitterstruktur, tritt außerdem eine Umwandlung des reinen Partners aus seiner Gleichgewichtsmodifikation in das Gitter der Mischphase auf.
3) Beim Zulegieren eines höherwertigen Atoms in einen Substitutions-Mischkristall eines einwertigen Metalls bringt das Fremdatom neben dem gleichen oder ähnlichen Elektronenzustand wie dem des Matrixatoms noch weitere äußere Elektronen in die Mischphase ein. Diese bewirken eine Änderung des Fermi-Niveaus und verstärken die Bindungskräfte.

Die Exzeßwerte lassen sich als Summe dreier Störanteile darstellen: Der Beitrag der Gitterverzerrung und Umwandlung, die positiv in der freien Enthalpie zu rechnen sind, da sie einen Energiebedarf bedeuten und ein Bindungsanteil, der einen negativen Beitrag zur freien Enthalpie liefert.

Die Differenz der Überschußwerte der partiellen, freien Enthalpie beim Entfernen eines Atoms des Wirtsgitters und gleichzeitigen Hinzufügen eines Fremdatoms läßt sich dann folgendermaßen darstellen:

$$(30) \quad \overline{\Delta G}_i^{xs} - \overline{\Delta G}_j^{xs} = (\overline{\Delta G}_i^{V} - \overline{\Delta G}_j^{V}) + (\overline{\Delta G}_i^{U} - \overline{\Delta G}_j^{U}) + (\overline{\Delta G}_i^{B} - \overline{\Delta G}_j^{B})$$

Es interessiert nun besonders der Bindungsbeitrag zur freien Entnalpie. Gelingt es, diesen Anteil durch Abschätzen der anderen Beiträge zu separieren, so kann nach den Vorstellungen von B. Predel und U. Schallner [17] aus dem Verlauf dieses elektronischen Bindungsanteils mit der Konzentration der Fremdkomponente die Struktur des Leitungsbandes der Mischphase bestimmt werden. Dies ist von den oben genannten Autoren für die Mischkristallreihen des Silbers mit den Elementen der Gruppen IIIa und IVa des Periodensystems durchgeführt worden.

3.1.1. Diskussion der aus den Aktivitätsmessungen errechneten Daten

Der Zusammenhang zwischen der partiellen, molaren freien Exzeßenthalpie und der thermodynamischen Aktivität bzw. Aktivitätskoeffizienten ist durch Gl(9.5) gegeben:

$$(9.5) \quad \overline{\Delta G}_i^{xs} = R \cdot T \cdot \ln f_i$$

Für kleine Konzentrationen kann nach Th. Hehenkamp und V. Schlett [43] folgender Ansatz verwendet werden:

$$\overline{\Delta G_i^{xs}} = \overline{\Delta G_i^{xs}}(0) \cdot \left[(1 - bx_i)\right] \qquad (9.6)$$

Dabei stellt $\overline{\Delta G_i^{xs}}(0)$ die freie Exzeßenthalpie der unendlich verdünnten Lösung und b einen Faktor dar, der der Veränderung mit der Konzentration Rechnung trägt. Diese Linearisierung gibt die Möglichkeit, durch Extrapolation der Meßwerte auf $x_i = 0$, die Exzeßenthalpie bei unendlicher Verdünnung zu ermitteln.

In Abb.16 ist diese Beziehung für T = 968°K für die Systeme Silber-Arsen, Silber-Antimon und Kupfer-Arsen dargestellt. Man erkennt, daß die in Gl(9.6) angenommene Linearität der Exzeßgrößen bei höheren Werten der Konzentration

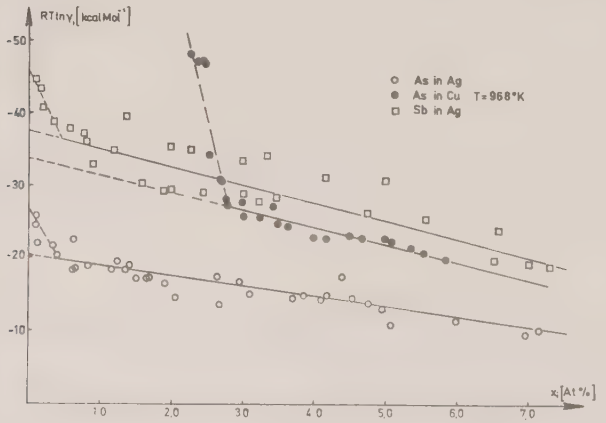


Abb.16: Freie Exzeßenthalpien für die Systeme Ag-As, Ag-Sb und Cu-As

recht gut erfüllt ist. Unterhalb bestimmter Konzentrationen

weichen die Meßwerte jedoch von der Linearität zu niedrigeren Werten hin ab. Die Grenzkonzentration liegt im System Cu-As zwischen 2 und 3At%, im System Ag-As bei etwa 0.15At%. Auf Grund der Überlegungen, die Th. Hehenkamp und R. Wübbenhorst [34] zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung durchgeführt haben (s. auch Kapitel 2.2.1.3.), kann angenommen werden, daß dann bei der Gleichgewichtseinstellung Hemmungen auftreten. Wie man aus der Abb.7 erkennen kann, tritt bei der oben angegebenen, experimentell beobachtbaren Konzentration jeweils der Umschlag von der Festkörperdiffusion zur Gasdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Gleichgewichtseinstellung ein. Der Gastransport ist bei niedrigen Konzentrationen dann so gering, daß durch die langen Reaktionszeiten erhebliche Meßunsicherheiten auftreten können.

Wie man aus Tabelle 2 im Anhang erkennt, wurden im System Silber-Arsen Messungen im Temperaturbereich von 500°C bis 750°C durchgeführt. Unter Berücksichtigung der obigen Ausführungen sind für jede Meßreihe die Werte von $\overline{\Delta G}_i^{xs}(0)$ extrapoliert worden. Die Ergebnisse sind in Abb.17 als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen. Dabei ergibt sich die erwartete lineare Abhängigkeit von T, so daß mit einer Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Mischungsenthalpie und Exzeßentropie berechnet werden können.

Auf die gleiche Weise wurden die thermodynamischen Daten für die Konzentrationen 1At%, 2At%, 3At%, 4At% und 5At% als Parameter berechnet. Aus den partiellen Größen konnten dann durch Gibbs-Duhem-Integration nach Gl(7) die integralen Größen bestimmt werden.

Sämtliche Ergebnisse dieser thermodynamischen Auswertung der Aktivitätsmessungen für 1000°K sind in Tabelle 5

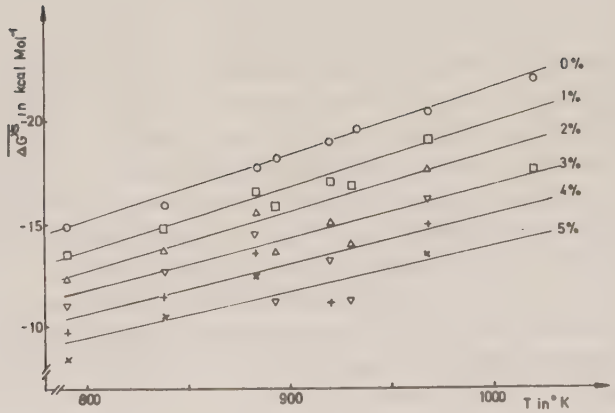


Abb.17: Freie Exzeßenthalpien als Funktion der absoluten Temperatur

(S. 49) zusammengefaßt. Diese Bildungsdaten sollen im folgenden weiter diskutiert werden:

Die thermodynamischen Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten sind außerordentlich klein und stark konzentrationsabhängig. Dies bewirkt einerseits sehr große, negative Werte der partiellen freien Exzeßenergie und andererseits einen großen thermodynamischen Faktor Φ. Aus den in Tabelle 5 aufgeführten Werten ergibt sich für 1000°K der numerische Wert:

$$\Phi = 1 + 65{,}0\ x_{As}$$

aus den für 968°K in Abb.16 dargestellten Versuchsergebnissen folgt:

$$\Phi = 1 + 68{,}5\ x_{As}$$

x_{As} [At%]	$a_{As} \times 10^{-7}$	$\gamma_{As} \times 10^{-5}$	a_{Ag}	γ_{Ag}	$\overline{\Delta G}^{xs}_{As}$ [kcal/Mol]	ΔG^{xs} [kcal/Mol]	$\overline{\Delta H}_{As}$ [kcal/Mol]
0	0	2,24	1	1	- 21,43	0	+ 10,21 ± 1,67
1	4,90	4,90	0,99	0,998	- 19,90	- 0,2050	+ 10,35 ± 2,14
2	17,40	8,72	0,97	0,985	- 18,74	- 0,4029	+ 11,60 ± 2,02
3	50,70	16,90	0,94	0,970	- 17,41	- 0,5580	+ 12,06 ± 3,08
4	121,00	30,20	0,91	0,946	- 16,25	- 0,7270	+ 13,12 ± 4,53
5	295,00	58,90	0,88	0,929	- 14,90	- 0,8630	+ 13,35 ± 5,40

x_{As} At%	ΔH [kcal/Mol]	$T\overline{\Delta S}^{xs}_{As}$ [kcal/Mol]	ΔS^{xs} [kcal/Mol °K]	$T\overline{\Delta S}^{id}_{i}$ [kcal/Mol]	$\overline{\Delta G}_{As}$ [kcal/Mol]	ΔG [kcal/Mol]
0	0	+ 31,64 ± 1,28	0	∞	∞	--
1	+ 0,1010	+ 30,47 ± 2,42	+ 0,3080	+ 9,14	- 29,04	- 0,2901
2	+ 0,2150	+ 30,14 ± 2,32	+ 0,6420	+ 7,60	- 26,34	- 0,5860
3	+ 0,3210	+ 29,48 ± 3,53	+ 0,9200	+ 6,98	- 24,39	- 0,8290
4	+ 0,4430	+ 29,37 ± 5,19	+ 1,2250	+ 6,41	- 22,66	- 1,0750
5	+ 0,5620	+ 28,25 ± 6,19	+ 1,5050	+ 5,96	- 20,86	- 1,3010

Tabelle 5: Thermodynamische Bildungsdaten fester Silber-Arsen-Legierungen bei 1000°K

Der Wert des thermodynamischen Faktors scheint mit steigender Temperatur leicht abzusinken. Dieser Verlauf ist entsprechend Gl(12.2) zu erwarten und bedeutet, daß die Legierung bei höherer Temperatur sich " idealer " verhält. Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit konnte aus den vorhandenen Versuchsdaten jedoch nicht ermittelt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Aktivität beinhaltet positive Werte der Exzeßentropie. Dabei ergibt sich aus den Rechnungen eine fallende Tendenz mit steigender Konzentration. Allerdings sind die Fehlergrenzen bei den höheren Konzentrationen relativ groß.
Der Vergleich der berechneten Exzeßentropien mit den ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführten idealen Mischungsentropien zeigt, daß in dem hier untersuchten System Silber-Arsen keinesfalls vom Modell der regulären Lösung ausgegangen werden darf. Der Exzeßanteil der Entropie ist dominierend und beeinflußt entscheidend das Bindungsverhalten der Mischphase.
Parallel dazu ergeben sich aus der Gibbs'-Helmholtz'schen Gl(8) positive Werte für die Mischungsenthalpie. Der steigenden Tendenz dieser berechneten Werte ist wegen der außerordentlich großen Fehler keine Bedeutung zuzumessen. Bei niedrigen Temperaturen verursachen die positiven Mischungsenthalpien eine Entmischungstendenz und sollten sich im Verlauf der Phasengrenze bemerkbar machen. Eine eingehende Diskussion dieser Daten an Hand des Zustandsdiagramms Silber-Arsen erfolgt daher im nächsten Kapitel.

In Abb.18 sind die aus den partiellen Daten durch Gibbs'-Duhem-Integration erhaltenen Bildungsdaten für 1000°K als Funktion der Konzentration aufgetragen. Nimmt man einen symmetrischen Verlauf der integralen Größen über den Konzentrationsbereich des Zustandsdiagramms an, so lassen sich aus dieser Darstellung die maximalen Werte der einzelnen

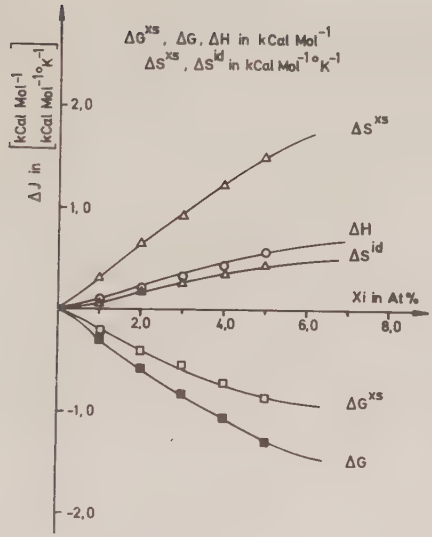


Abb.18: Integrale Bildungsdaten im System Silber-Arsen für 1000°K

Zustandsfunktionen abschätzen.

3.1.2. Thermodynamische Diskussion des Zustandsdiagramms

In Kapitel 2.1. war das Zustandsdiagramm Silber-Arsen, das von W. Heike und A. Leroux [44] mit metallographischen Methoden und weiterhin von E.A. Owen und V.W. Rowland [45] mit Röntgenmethoden untersucht worden ist, eingehend besprochen worden. Über den genauen Verlauf der Phasengrenze des α-Mischkristalls liegen - insbesondere unterhalb der

der eutektoiden Temperatur von 375°C - unterschiedliche Aussagen vor.

Auf Grund der aus den vorliegenden Aktivitätsmeßdaten bestimmten Bildungsdaten im α-Mischkristall ist nun die Möglichkeit gegeben, die Phasengrenze unterhalb der eutektoiden Temperatur zu berechnen. Dabei geht man von folgenden Voraussetzungen aus:

Unterhalb von 374°C existiert im System Silber-Arsen keine intermetallische Phase und weiterhin kein Löslichkeitsbereich für Silber auf der arsenreichen Seite. Das bedeutet, daß längs der Phasengrenze des α-Mischkristalls die Mischphase der betreffenden Zusammensetzung mit reinem Arsen im Gleichgewicht steht. Aus dem allgemein gültigen Minimalprinzip der Thermodynamik für die freie Gibbs'sche Enthalpie folgt dann für die im vorliegenden speziellen System koexistierenden Phasen:

(30) $$\overline{\Delta G}_{As}^{\text{Mischphase}} = \overline{\Delta G}_{As}^{\text{Arsen}}$$

und daraus, da definitionsgemäß $\overline{\Delta G}_{As}^{\text{Arsen}} \equiv 0$ ist:

(31.1) $$\overline{\Delta G}_{As}^{\text{Mischphase}} = 0$$

$$0 = \overline{\Delta H}_{As} - T\,(\overline{\Delta S}_{As}^{id} + \overline{\Delta S}_{As}^{xs})$$

(31.2) $$0 = \overline{\Delta H}_{As} - T\,(\overline{\Delta S}_{As}^{xs} + R \cdot \ln x_{As})$$

Da $\overline{\Delta H}_{As}$, $\overline{\Delta S}_{As}^{xs}$ aus den Messungen als Funktion der Konzentration bekannt ist, kann aus Gl(31.2) für ein vorgegebenes x_{As} die Temperatur berechnet werden, bei der der α-Mischkristall mit reinem Arsen koexistiert.

In Abb.19 sind die auf diese Weise errechneten T - x_{As} - Punkte in das Zustandsdiagramm eingetragen. Wegen der

[illegible] ist diesen Punkten zunächst [illegible] qualitative [illegible] beschreiben. Ein Vergleich der [illegible] von den oben genannten Autoren vorgeschlagenen Phasengrenzen des α-Mischkristalls zeigt aber, daß die aus den eigenen Meßpunkten konstruierten Grenzen zutreffen können.

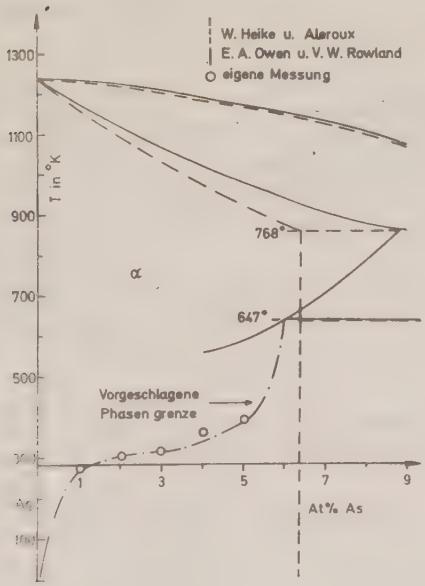


Abb. 19: Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm Silber-Arsen mit eigenen Werten für die Phasengrenze des α-Mischkristalls

3.1.3. Diskussion der freien Exzeßenthalpien

In Abb.20 sind die partiellen freien Exzeßenthalpien aus Tabelle 5 zusammen mit den Ergebnissen für andere Silber-Mischkristalle aufgetragen. Man erkennt, daß die Kon-

zentrationsabhängigkeit der $\overline{\Delta G}^{xs}$-Werte bei den einzelnen Kurven einen ähnlichen Verlauf hat. Das bedeutet, daß der thermodynamische Faktor für die verschiedenen Mischkristalle

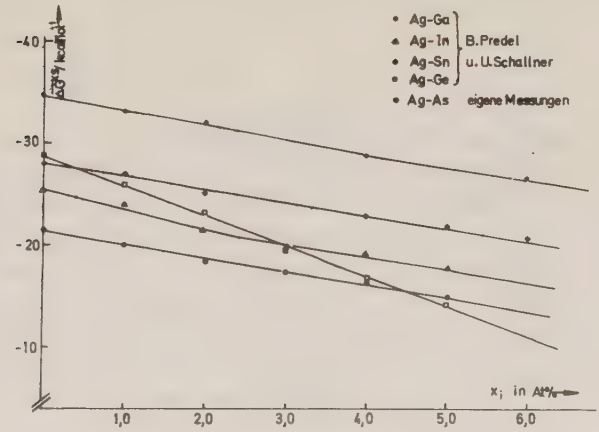


Abb.20: Freie Exzeßenthalpien bei 1000°K als Funktion der Konzentration für verschiedene Silber-Mischkristalle

in der gleichen Größenordnung wie der im Kapitel 3.1.1. für Silber-Arsen angegebene Wert liegt.

Zur weiteren Diskussion der Bindungsverhältnisse der Mischphase soll im wesentlichen den bereits erwähnten Modellvorstellungen von B. Predel und U. Schallner [17] gefolgt werden: Dabei ist der durch die Verstärkung der elektronischen Bindung in der Mischphase verursachte Anteil der freien Exzeßenthalpie von Interesse. Um diesen zu bestimmen, müssen der Verzerrungsbeitrag und ein eventuell zu berücksichtigender Umwandlungsbeitrag abgeschätzt werden. Nach einem von Th. Heumann [46] angegebenen Näherungs-

verfahren kann der Verzerrungsanteil als eine durch die unterschiedlichen Atomvolumina verursachte Energie zur Lochbildung in der Matrix bestimmt werden. Ein Umwandlungsbeitrag wird zunächst vernachlässigt. In Abb.21 sind die um den Verzerrungsbeitrag korrigierten Werte der freien Exzeßenthalpie als Funktion einer effektiven Konzentration, die durch die Valenzdifferenz zwischen Legierungs- und Matrix-

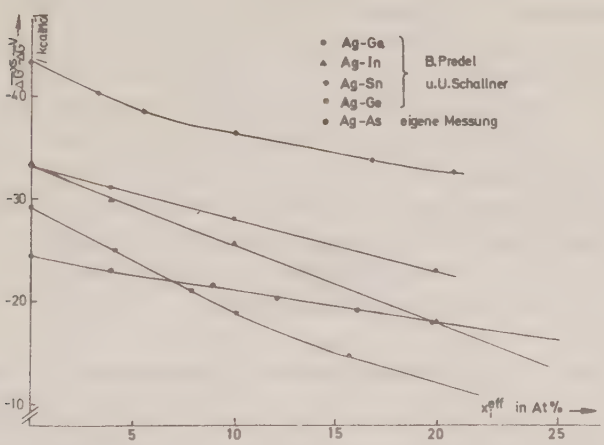


Abb.21: Bindungsanteile der freien Exzeßenthalpien als Funktion einer effektiven Konzentration $x_B^{eff} = (z_B - z_{Ag}) \cdot x_B$

atom bestimmt wird, aufgetragen. Wegen des relativ geringen Beitrags der Verzerrungsenergie einerseits und der Valenzdifferenz von +4 andererseits, erscheint in dieser Darstellung die Konzentrationsabhängigkeit des Bindungsbeitrages in der Silber-Arsen-Mischphase geringer als in den anderen Silber-Mischkristallen.

Aus der Veränderung des Bindungsanteils mit der effektiven

Konzentration können nun Rückschlüsse über die Struktur des Leitungsbandes gezogen werden. Nach den Vorstellungen von B. Predel und U. Schallner haben die reziproken Werte der Steigung der Kurven in Abb.21 die physikalische Bedeutung der Zustandsdichte des Leitungsbandes des Silbers. Ionenrumpfstörungen und ein Verbrauch der zusätzlichen Elektronen zur Abschirmung werden dabei allerdings vernachlässigt. Eine Zunahme der effektiven Konzentration Δx_B^{eff} beim Zulegieren einer höherwertigen Komponente führt dann zu einer Erhöhung der Fermi-Energie ΔE_F der einwertigen Grundkomponente. Durch Auswertung der Anfangssteigung der Enthalpiekurven für das System Silber-Arsen und Vergleich mit den Literaturdaten ergibt sich für die Zustandsdichte des Leitungsbandes des Silbers an der Fermigrenze:

Ag-As: 0,41 Elektronen/Atom und eV

Die von B. Predel und U. Schallner ermittelten Werte schwanken für die verschiedenen Mischphasen zwischen 0,23 - 0,38 Elektronen/Atom und eV. Photoelektrische Messungen von C.N. Berglund und W.E. Spicer [47] ergaben für Silber einen Wert von 0,37 Elektronen/Atom und eV.

In Abb.22 sind schließlich die Bindungsanteile der freien Exzeßenthalpien bei unendlicher Verdünnung gegen die Wertigkeitsdifferenz von Matrix und Legierungskomponente aufgetragen. Neben den bereits in die Diskussion einbezogenen Werten von Silber-Mischkristallen mit Elementen der Gruppen IIIa und IVa des Periodensystems sind noch eigene Ergebnisse am System Silber-Antimon, sowie die Ergebnisse von T.B. Massalski und H.W. King [48] am System Silber-Cadmium und die von M. Cohen und V. Heine [49] am System Silber-Gold aufgeführt. Entsprechend den diskutierten, vereinfachenden Modellvorstellungen wäre eine lineare Abhängigkeit zu erwarten. Man erkennt in Abb.22, daß für die Systeme Silber-Germanium und das hier untersuchte System Silber-Arsen erhebliche Abweichungen der sonst gut erfüllten Linearitätsbeziehung vorliegen. B. Predel und U. Schallner führten

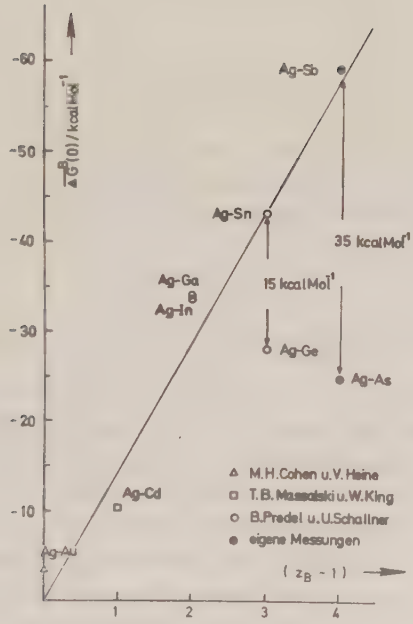


Abb.22: Bindungsanteile der freien Exzeßenthalpien bei 1000 °K für unendliche Verdünnung als Funktion der Wertigkeitsdifferenz der Legierungspartner

diese Abweichung auf einen Umwandlungsanteil der freien Exzeßenthalpie zurück, der bisher noch nicht berücksicht worden war. Dieser liefert für Germanium bei der Umwandlung von der Diamantstruktur mit homöopolarer Bindung zur kubisch-flächenzentrierten Struktur mit freien Elektronen einen erheblichen Beitrag. Auch für Arsen, das in der rhomboedrischen Struktur kristallisiert, ist ein Umwandlungsanteil zu berücksichtigen. Allerdings kann dadurch sicher nicht die Differenz von ca 35 kcal/Mol, die sich aus Abb.22 ergibt,

erklärt werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß vom System Silber-Antimon die Linearitätsbeziehung recht gut erfüllt wird (obwohl Antimon ebenfalls rhomboedrisch kristallisiert).

Offensichtlich ist bei Mischphasen mit Arsen als Legierungselement die elektronische Struktur doch komplexer als bei den obigen vereinfachenden Modellvorstellungen vorausgesetzt wurde, zumal Arsen nicht mehr als typisches Metall zu bewerten ist. Untersuchungen zu diesem Problem liegen in der Literatur nicht vor.

3.2. Thermodynamische Diskussion der Diffusionsergebnisse

Die Beschleunigung bzw. Bremsung der Selbstdiffusion im Konzentrationsgradienten eines Mischkristalls wird durch die Abweichung der Legierung vom Modell der idealen Lösung verursacht. Zur Analyse von Diffusionsergebnissen ist daher im allgemeinen die Kenntnis der thermodynamischen Bildungsdaten notwendig. Diese gehen über den thermodynamischen Faktor in den Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten ein. Es gelten folgende Beziehungen:

(32) $$D_{ch} = (x_A \cdot D_B + x_B \cdot D_A) \cdot S$$

(33.1) $$D_{ch} = (x_A \cdot D_B^{AB*} + x_B \cdot D_A^{AB*}) \cdot \Phi \cdot S$$

Dabei bedeuten:

$x_{A,B}$: Molenbruch

$D_{A,B}$: Partieller (intrinsischer) DK der Komponente A,B

$D_{A^*}^{AB}$: Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente A in der Matrix AB

Φ : Thermodynamischer Faktor

(12.2) $$\Phi = \left(1 + \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \overline{\Delta G}_B^{xs}}{\partial x_B} \cdot x_B \right)$$

S = Leerstellenflußterm (nach J. Manning [50])

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Diffusionsexperimenten wurde immer der chemische Diffusionsfoeffizient gemessen. Dieser stellt einen gemeinsamen Effekt der Legierungspartner dar und läßt sich nach Gl(32) als Summe der gewichteten partiellen DK's ausdrücken (Darken'sche Gleichung). Für den Fall der unendlichen Verdünnung folgt dann:

(33.2) $$D_{ch}\ (x_B \rightarrow 0) = D_B^{A*}$$

Mit bestimmten Zusatzannahmen kann man nun nach einem von [33] angegebenen Verfahren durch Analyse der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten ohne explizite Kenntnis des Selbstdiffusionskoeffizienten den thermodynamischen Faktor berechnen. Dabei geht man von folgenden Voraussetzungen aus:

Setzt man als Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten in der unendlich verdünnten Lösung: $\beta = D_B^{A*}/D_A^{A*}$, so ergibt sich aus Gl(33.1) unter Berücksichtigung des von [40] entwickelten Modells der statistischen Legierung:

(34.1) $$D_{ch} = \left(\frac{1-\beta}{\beta} x_A + 1 \right) D_B^{AB*} \cdot \Phi \cdot \left[1 + \frac{2\, x_{B'A}\, x_A\, (1-\beta)^2}{Z_{12} \left(x_B + \beta x_A \right) \left(x_A + \beta x_B \right)} \right]$$

Daraus folgt in Näherung:

(34.2) $$D_{ch} = \Phi D_I^{AB*}$$

Nimmt man an, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten eines mehrwertigen Fremdatoms in einer einwertigen Matrix einen quadratischen Charakter gemäß der Beziehung:

(35) $$D_B^{AB*} = D_B^{A*}(1 + \alpha x_B^2)$$

hat, so läßt sich der Anstieg, der durch den thermodynamischen Faktor begründet ist, abtrennen und unter Berücksichtigung des linearen Ansatzes in Gl(12.2)

(12.3) $$\Phi = (1 + a \cdot x_B) \quad \text{mit} \quad a = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \overline{\Delta G_B^{xs}}}{\partial x_B}$$

selbst bestimmen.

Für die in Tabelle 4 zusammengefaßten Diffusionsergebnisse wurde entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren der Anfangsanstieg des chemischen Diffusionskoeffizienten abgetrennt und daraus der numerische Wert für Φ bestimmt. Diese Werte variierten untereinander stark, wobei keine eindeutige Temperaturabhängigkeit festgestellt werden konnte. Als Mittelwert der Einzelergebnisse ergab sich:

$$\Phi = 1 + 19{,}1 \cdot x_{As} \quad ^{+}$$

Weitere Aussagen über die absoluten Größen der Exzeßenthalpien, Mischungsenthalpien und Exzeßentropien können durch die Analyse des chemischen Diffusionskoeffizienten allerdings nicht gemacht werden, da durch die Definition des thermodynamischen Faktors in Gl(12.3) nur der Faktor a, d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der freien Exzeßenthalpie zugänglich ist.

+Der hier errechnete Wert stellt einen maximalen Wert dar, da der gesamte Anfangsanstieg bis 1At% dem thermodynamischen Faktor zugeschrieben wurde.

7.3. Vergleich der Ergebnisse für den thermodynamischen Faktor

In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei unabhängigen Meßmethoden der Wert des thermodynamischen Faktors für das System Silber-Arsen bestimmt. Es ergaben sich folgende Mittelwerte der Einzelergebnisse:

1) aus den Aktivitätsmessungen

$$\Phi = 1 + 66{,}5 \cdot x_{As}$$

2) aus den Diffusionsmessungen

$$\Phi = 1 + 19{,}1 \cdot x_{As}$$

Bei den Ermittlungen dieser Werte wurde eine lineare Abhängigkeit von $\overline{\Delta G_i^{xs}}$ von der Konzentration vorausgesetzt. Eine Temperaturabhängigkeit, die nach Gl(12.2) reziprok in den thermodynamischen Faktor eingeht und in dem experimentellen Meßbereich zwischen 800° und 1000°K eine Änderung von 20% im Faktor a bewirken müßte, konnte in keinem Fall eindeutig festgestellt werden. Das bedeutet, daß in beiden Ergebnissen ein Fehler in dieser Größenordnung anzusetzen ist.

Vergleicht man den Wert des Koeffizienten a in den Ergebnissen des thermodynamischen Faktors, so stellt man eine Abweichung um den Faktor 3,5 fest. Abweichungen der gleichen Größenordnung durch Verwendung unterschiedlicher Meßmethoden treten allerdings auch bei anderen Legierungssystemen auf und konnten bisher noch nicht erklärt werden. Im folgenden Kapitel sollen die hier verwendeten Meßmethoden daher noch einmal kritisch gewertet werden.

7.4. Kritische Analyse der Meßmethoden

Die Diskrepanz der mit den hier verwendeten ver-

schiedenen Meßmethoden ermittelten Werte des thermodynamischen Faktors kann durch eine Diskussion der Meßfehler nicht erklärt werden. Die Abweichungen sind vielmehr so groß, daß bei den Verfahren selbst bzw. den Auswertungsmethoden nach systematischen Fehlern gesucht werden muß.

1) Aktivitätsmessungen

In dieser Arbeit wurde eine Dampfdruckvergleichsmethode mit einem neuartigen, erstmals verwendeten Verfahren zur kontinuierlichen Messung der Legierungskonzentration beschrieben. Dabei ergab sich eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Einstellung des stationären Gleichgewichts zu verfolgen. Obwohl Dampfdruckvergleichsmethoden zu häufig verwendeten Meßverfahren bei der Bestimmung von thermodynamischen Bildungsdaten gehören, sind sie nur für spezielle Systeme anwendbar. Im System Silber-Arsen treten zudem noch folgende Komplikationen auf, die bisher vernachlässigt wurden: Das Legierungselement tritt in der Dampfform überwiegend als As_4- und As_2-Molekül auf, während es in der Lösung atomar statistisch verteilt ist. Das Verhältnis der Anteile der einzelnen Molekülsorten ist von der Temperatur abhängig. Aus Literaturdaten läßt sich eine temperaturabhängige Dissoziationskonstante: $K(T) = (p^2_{As_2} / p_{As_4})$ bestimmen, die längs des Temperaturgradienten im Rezipienten das Verhältnis der Partialdrucke kontrolliert. Da während eines Versuchs der Dampf über dem Arsenvorrat bei der niedrigen Temperatur T_1 im Gleichgewicht mit dem Dampf über der Legierung bei der höheren Temperatur T_2 stent, muß es im Rezipienten parallel zum Transport der Gasmoleküle zu einem fortwährenden Dissoziationsprozeß kommen. Inwieweit dieser sehr komplexe Vorgang in die Meßergebnisse eingehen und deren Modifizierung bewirken kann, wurde bisher noch nicht geklärt und wird Ziel weiterführender Untersuchungen sein.

2) Diffusionsmessungen

Die beschriebenen Meßmethoden zu den Diffusionsuntersuchungen sind Standardverfahren, die von mehreren Autoren [33,37] bereits mit Erfolg an anderen Legierungssystemen angewendet wurden. Für die Richtigkeit der Ergebnisse spricht die Tatsache, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Methode der " Dünnen Schicht " und der Methode des " Zweifach Unendlichen Halbraums " für den Grenzfall der unendlich verdünnten Legierung übereinstimmende Werte für die Aktivierungsenergie Q und den praeexponentiellen Faktor D_o erhalten wurden.

3) Auswerteverfahren

Die in dieser Arbeit durchgeführten thermodynamischen Auswertungen der Aktivitäts- und Diffusionsergebnisse enthalten jeweils mehrere Näherungen, deren Gültigkeit " a priori " vorausgesetzt wurde. Diese sind:

1) Ansatz einer linearen Näherung für $\overline{\Delta G}^{xs}(x_i)$. Diese ist, wie die Diskussion im Kapitel 3.1.1. gezeigt hat, für das System Silber-Arsen gerechtfertigt.
2) Aufteilen von $\overline{\Delta G}^{xs}$ als Summe eines Verzerrungs-, Umwandlungs- und Bindungsbeitrages. Die Modellvorstellungen von B. Predel und U. Schallner scheinen insgesamt zu vereinfachend zu sein. Es kann nicht zwingend angenommen werden, daß die zusätzlichen Elektronen des Legierungsatoms ausschließlich zur Erhöhung des Fermi-Niveaus beitragen. Die Werte für die Zustandsdichten liegen zwar in der richtigen Größenordnung. Es zeigt sich aber, daß bei der Valenzdifferenz von +4 zwischen Arsen und Silber noch wesentlich größere, negative Werte der freien Exzeßenthalpien auftreten müßten, was noch größere, positive Werte der Exzeßentropie bzw. negative Werte der Mischungsenthalpien beinhalten würde. Dies scheint durch die Diskussion des Zustandsdiagramms auszuschließen zu sein.
3) Annahme des Modells der statistischen Legierung. Dieses Modell berücksichtigt den zusätzlichen Leerstellenstrom in konzentrierten Legierungen.

Wie weit dieses Modell allgemeine Gültigkeit hat, ist allerdings bisher noch nicht geklärt worden.

4) Quadratischer Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten. Eine heuristische Betrachtung der Selbstdiffusion scheint zwar einen solchen Ansatz zu rechtfertigen, jedoch liegen nur wenige experimentelle Ergebnisse zur Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten vor.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgetretene Frage, ob und wie weit Diffusionsmessungen tatsächlich zur Erfassung thermodynamischer Bildungsdaten geeignet sind, ist nicht eindeutig zu beantworten. Da hier gezeigt wurde, daß im allgemeinen Falle nicht vom Modell der regulären Lösung ausgegangen werden darf, sondern beträchtliche Exzeßentropien zu berücksichtigen sind, ist deren Information auf den thermodynamischen Faktor beschränkt. Um sichere Aussagen zu machen, muß dabei der Verlauf der beiden Selbstdiffusionskoeffizienten mittels Tracermessungen ermittelt werden.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die thermodynamischen Bildungsdaten fester Silber-Arsen-Legierungen in möglichst großem Temperaturbereich zu erfassen.

Dazu wurde eine neuartige Meßeinrichtung zur Bestimmung von thermodynamischen Aktivitäten nach dem Prinzip von Dampfdruckvergleichsmethoden aufgebaut und Übersichtsmessungen an den Systemen Ag-As, Cu-As und Ag-Sb durchgeführt. Überlegungen zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung zeigten, daß die entwickelte Anlage besonders geeignet für das System Silber-Arsen war. An diesem System wurden Messungen im Bereich von 500°C bis 750°C durchgeführt und aus den bestimmten Aktivitäten die freien Exzeßenthalpien, Mischungsenthalpien sowie Exzeßentropien in Abhängigkeit von der Konzentration berechnet. Es ergaben sich positive Werte der Mischungsenthalpien und außerordentlich hohe Exzeßentropien, woraus man auf Entmischungstendenz bei niedrigen Temperaturen und Bindungstendenz bei hohen Temperaturen schließen kann. Die thermodynamischen Bildungsdaten konnten durch Diskussion des Zustandsdiagramms verstanden werden. Der Versuch, die freien Exzeßenthalpien durch die verstärkte elektronische Bindung in der Mischphase quantitativ zu erfassen, führte zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Weiterhin wurde die Diffusion von Arsen in Silber im Bereich von 600°C und 950°C untersucht: Messungen mit der Methode der " Dünnen Schicht " und des " Zweifach Unendlichen Halbraums " ergaben für die unendlich verdünnte Lösung im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung. Die aus der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten ermittelten Werte des thermodynamischen Faktors wichen allerdings erheblich von den aus den Aktivitätsmessungen ermittelten Werten ab.

Die verwendeten Meßmethoden und Auswerteverfahren wurden daher einer kritischen Analyse unterzogen.

Literaturverzeichnis

1) K. Weibke, O. Kubaschewski; Thermochemie der Legierungen, Berlin 1943

2) O. Kubaschewski, E.LL. Evans, C.B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry, Oxford 1967

3) O. Kubaschewski, J.A. Catterall; Thermochemical Data of Alloys, London 1956

4) O. Kubaschewski; Plenarvortrag Symposium " Thermodynamik der Legierungen ", Münster 1972

5) C. Wagner; Thermodynamic of Alloys, London 1952

6) A. Prince; Alloy Phase Equilibria, London 1966

7) K.L. Komarek; Plenarvortrag Symposium " Thermodynamik der Legierungen, Münster 1972
Z.Metallkde. 64 (1973), 5 u. 6 (im Druck)

8) M. Lafitte; Proc. Symp. Brunel Univ. and NPL, London 1972

9) E. Calvett, H. Pratt; Recent Progress in Microcalorimetry, London 1963

10) O.J. Kleppa; J.Phys.Chem.59 (1955), 175

11) W.A. Dench; Trans.Faraday Soc. 59 (1963), 1276

12) O. Kubaschewski, R. Hultgren; Experimental Thermochemistry, H.A. Skinner (Hrg), London 1962

13) F.W. Richards, F. Daniels; J.Amer.Chem.Soc., 41, (1919), 1732

14) K. Hauffe; Z.Elektrochemie 46 (1940), 348

15) K. Kiukkola, C. Wagner; J.Elektrochem.Soc. 104 (1957), 379

16) B. Birks, H. Rickert, C. Wagner; Z.Elektrochemie 66 (1972), 266

17) B. Predel, U. Schallner; Z.Naturforschung 27a (1972), 1098
Mat.Sc.Eng. 10 (1972), 249
U. Schallner; Dissertation Münster (1971)

18) A.N. Nesmeyanov; Vapor Pressures of the Chemical Elements, Amsterdam 1963

19) A. Neckel, S. Wagner; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73 (1969), 210

20) D. Godel, S. Steeb; Fachbericht auf der HV der DGM, Stuttgart 1971

21) R. Hargreaves; J.Inst.of Metals 64 (1939), 115

22) W. Seith, W. Krauss; Z.Elektochemie 44 (1938), 88

23) F. Hombeck; Diplomarbeit,Münster 1957

24) Ch. Raub; Dissertation,Münster 1961

25) P. Herasymenko; Acta Met.4 (1956), 1

26) Ch. Raub; Diplomarbeit, Münster 1959

27) S. Mings; Diplomarbeit, Münster 1966

28) W. Köster, H.P. Rave; Z.Metallkde. 55 (1964), 750

29) W. Köster; Z.Metallkde. 63 (1972), 633

30) M. Hansen, K. Anderko; Constitution of Binary Alloys, New York 1958

31) H. Reinholdt, K. Schmitt; Z.Phys.Chemie (B) 44 (1939), 98

32) J.O. Linde; Ann.Phys. 15(1932), 219

33) V. Schlett; Diplomarbeit, Göttingen 1972

34) Th. Hehenkamp, R. Wübbenhorst; Z.Metallkde.64 (1973), 69

35) W. Jost; Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York 1960

36) C.T. Tomizuka; Sol.State Phys. 10 (1960), 17

37) J. Giesen; Diplomarbeit, Münster 1971

38) W. Rembges; Diplomarbeit, Göttingen 1972

39) J. Böcker; Diplomarbeit, Münster 1970

40) K. Remke; private Mitteilung

41) C. Matano; Jap.J.Phys. 8 (1933), 109

42) L.D. Hall; J.Chem.Phys. 21 (1953), 87

43) Th. Hehenkamp, V. Schlett; Verhandlungen der DPG 6 (1972), 675; demnächst

44) W. Heike, A. Leroux; Z.anorg.u.allg.Chemie 92 (1915), 119

45) E.A. Owen, V.W. Rowland; J.Inst.of Metals 66 (1940), 213

46) Th. Heumann; Z.Elektrochemie 57 (1953), 724

47) C.N. Berglund, W.E. Spicer; Phys.Rev. 136 A (1964), 1044

48) T.B. Massalski, H.W. King; Progreß i.Mat.Sc. 10 (1961), 19

49) M.H. Cohen, V. Heine; Adv.Phys. 7 (1958), 395

50) J.R. Manning; Acta Met. 15 (1967), 817

Anhang

1.1 Tabelle 1: Zusammenstellung von Meßmethoden zur Erfassung thermodynamischer Bildungsdaten

1.2 Erläuterungen zum verwendeten Temperaturregler

1.3 Tabelle 2: Ergebnisse der Aktivitätsmessungen aus Versuch 43

1.4 Tabelle 3: Ergebnisse der Diffusionsmessungen, Meßmethode " Dünne Schicht "

1.5 Tabelle 4: Ergebnisse der Diffusionsmessungen, Meßmethode " Zweifach Unendlicher Halbraum "

1.6 Abb.13a und 13b: Chemische Diffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur für: x_{As} = 0,1,2,3,4 und 5 At%

1.7 Abb.14: Aktivierungsenergien als Funktion der Konzentration

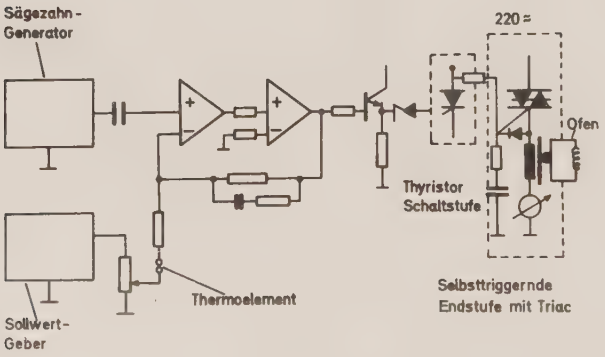
Abb.15: Der praeexponentielle Faktor als Funktion der Konzentration und der Aktivierungsenergie

MESSMETHODE	vorg.GRÖSSE	MESSGROSSE	ber.THERMODYNAMISCHE DATEN	LIT.
Direkte Methoden:			**Integrale Daten:**	
Kalorimetrie	x_i	ΔQ	ΔH , ΔS	
			$\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$	9 - 11)
indirekte Methoden:			**Partielle Daten:**	
EMK-Messungen	x_i, z	U_{EMK}	$\overline{\Delta G}_i = -z\cdot F\cdot U_{EMK}$	13 - 17)
			$\overline{\Delta G}_i = RT\cdot \ln a_i$, $a_i = f_i x_i$	
			$a_i = \exp(-z\cdot F\cdot U_{EMK}/RT)$	
Dampfdruck-Messungen				18 - 27)
Knudsen-Effusion	x_i, x_o	$p_i = \frac{m}{tA}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$	$a_i = (p_i/p_{io})$	
Massenspektroskopie		$I \sim p$	$a_i = (I_1/I_2)$	19),20)
Dampfdruck-Vergleichs-M.	x_i	a_i	$\overline{\Delta G}_i = \overline{\Delta G}_i^{id} + \overline{\Delta G}_i^{xs}$	21 - 27)
	a_i	x_i	$\overline{\Delta G}_i^{xs} = RT\cdot \ln f_i$	
	$p_1^i(T_1) \triangleq p_2(T_2)$, $T_2 > T_1$		$\Phi = \frac{d \ln a_i}{d \ln x_i} = (1 + \frac{1}{RT}\frac{\partial \overline{\Delta G}_i^{xs}}{\partial x_i}\cdot x_i)$	
Diffusionsmessungen	T	$D_{ch}(T, x_i)$	$D_{ch} = (x_A\cdot D_B + x_B\cdot D_A)\cdot S$	
			$D_{ch} = (x_A\cdot D_B^{AB} + x_B\cdot D_A^{AB})\cdot \Phi\, S$	33),37)39)

1.2

Es handelt sich um einen Quasi-Propotionalregler für Thermoelemente als Istwertgeber. Der Proportionalbereich, der mit Hilfe eines dem Sollwert überlagerten Sägezahns einjustiert wird, kann auf Grund der hohen Verstärkung auf nur einige Grad eingestellt werden.
Die Leistung wird auf diese Weise in Form von in der Länge variablen Gruppen ganzer Perioden variiert. Dies erlaubt transformatorische Last.

Blockschaltbild



VERSUCH T_{ISO} [°K] U_{ZT} [mV]	T_i [°K]	a_i $\times 10^{-7}$	U_i [mV]	x_i [At%]	ν_i $\times 10^{-5}$
43.0	523,3	4,46	17,52	1,24	3,60
967,6	535,3	9,67	18,55	1,35	7,15
1,62	547,4	19,20	20,07	1,52	12,50
	557,1	32,40	23,54	1,92	17,00
	579,1	101,00	24,84	2,06	49,00
	593,1	198,00	30,37	2,69	73,50
	487,6	0,47	12,05	0,63	0,74
	520,1	4,02	13,65	0,81	4,97
	580,1	106,00	33,98	3,10	34,10
	591,4	182,00	39,22	3,72	49,20
	545,0	16,80	21,31	1,66	10,01
	526,6	5,80	19,07	1,41	4,11
43.1	557,1	134,00	22,12	1,81	74,30
893,5	566,7	223,00	24,80	2,11	106,00
1,62	577,7	389,00	28,14	2,48	156,00
43.2	540,2	30,90	18,00	1,31	23,30
920.2	537,8	26,90	17,12	1,23	21,90
1,62	553,2	63,70	24,83	2,09	30,40
	558,5	84,70	26,88	2,33	36,40
	562,4	104,00	28,06	2,46	42,20
	568,7	144,00	31,02	2,80	51,40
	579,1	244,00	34,04	3,15	75,50
43.3	526,7	13,50	18,04	1,33	10,20
932.1	538,7	27,40	23,05	1,89	14,50
1,62	546,0	41,20	27,24	2,37	17,40
	563,6	107,00	32,42	2,96	36,00
	571,1	157,00	40,56	3,91	40,20
	581,0	258,00	45,78	4,53	57,00
	588,7	375,00	49,24	4,95	75,70

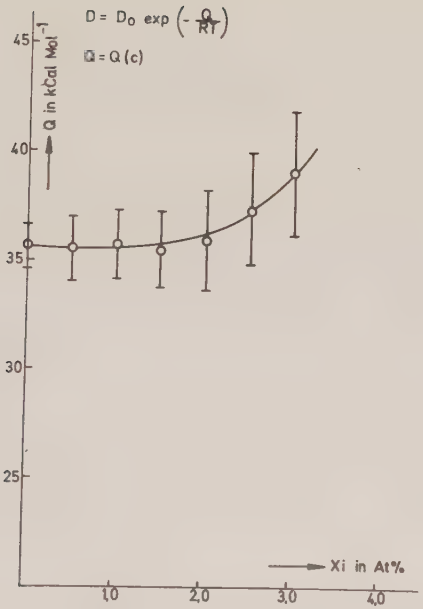
VERSUCH T_{ISO} [°K] U_{ZT} [mV]	T_i [°K]	a_i x 10^{-7}	U_i [mV]	x_i [At%]	γ_i x 10^{-5}
43.4	522,8	23,40	21,45	1,74	13,50
883,6	543,1	76,60	32,01	2,94	26,10
1,62	552,2	127,00	37,15	3,54	36,00
	561,4	208,00	42,43	4,15	52,00
	586,8	746,00	53,56	5,50	136,00
	518,0	17,40	19,58	1,52	11,40
43.5	517,0	45,30	22,63	1,91	22,80
838,3	529,1	94,30	27,98	2,52	37,50
1,62	539,9	177,00	32,92	3,08	57,40
	553,7	381,00	40,62	3,98	95,60
	566,7	759,00	47,64	4,82	157,00
	573,7	1080,00	50,70	5,19	209,00
43.6	466,1	4,60	13,35	0,91	4,82
791,8	488,1	21,70	15,25	1,12	19,50
1,62	521,3	190,00	25,68	2,29	83,00
	533,9	401,00	33,65	3,20	125,00
	546,9	840,00	39,12	3,84	219,00
	555,6	914,00	44,96	4,53	298,00
	567,2	2490,00	49,47	5,08	490,00
	573,0	3350,00	51,59	5,34	627,00
	584,4	5870,00	56,82	5,98	982,00
43.7	537,8	26,90	17,12	1,23	21,90
920.2	553,2	63,70	24,85	2,10	30,40
1,62	558,6	84,70	26,88	2,33	36,40
	568,7	148,00	31,02	2.80	51,40
	579,1	244,00	34,04	3,15	75,50

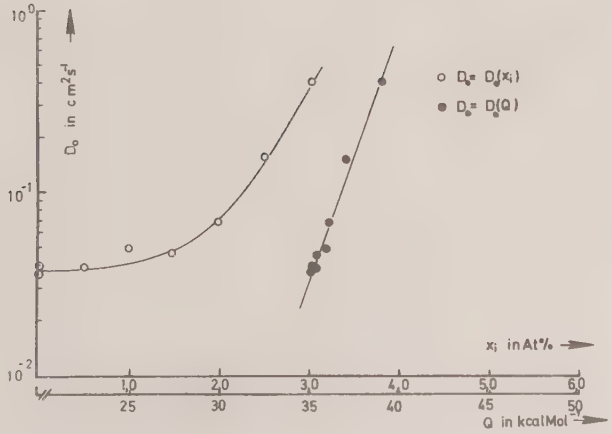
VERSUCH T_{ISO} [°K] U_{ZT} [mV]	T_i [°K]	a_i x10^{-7}	U_i [mV]	x_i [At%]	η_i x10^{-5}
43.8	489,1	2,61	16,23	1,16	2,58
884,1	500,5	5,64	16,46	1,18	4,75
1,62	512,2	12,00	18,41	1,41	8,58
	522,3	22,50	22,24	1,83	12,30
	501,0	5,83	17,52	1,30	4,49
	522,8	23,20	21,50	1,74	13,20
	536,8	53,10	28,15	2,50	21,30
	547,4	96,70	35,44	3,34	29,40
	556,6	159,00	40,90	3,98	40,10
	569,2	316,00	46,76	4,68	67,50
	577,3	464,00	50,60	5,14	90,20
	590,2	869,00	58,51	6,11	141,00
	597,7	1240,00	62,20	6,57	189,00
	609,6	3130,00	66,96	7,14	296,00
	626,3	4400,00	76,99	8,49	513,00
	618,6	3170,00	71,69	7,78	408,00

PROBE	TEMP. [°K]	D.-ZEIT [$\times 10^3$ s]	DK [$\times 10^{-10}$ cm^2 s^{-1}]
1 D6	915,2	224,50	1,47
2 D10	947,2	214,00	2,275
3 D2	987,7	174,60	5,90
4 D3	1020,2	110,70	7,68
5 D7	1036,2	54,60	13,80
6 D4	1074,2	57,78	23,00
7 D1	1098,2	11,80	39,50
8 D5	1121,2	12,60	43,50
9 D9	1152,7	9,30	70,20
10 D8	1213,2	5,58	167,00

PROBE	TEMP. [°K]	D.-ZEIT [x10³s]	DK [x 10⁻¹⁰cm²s⁻¹]					
			0 At%	1 At%	2 At%	3 At%	4 At%	At%
1 C7	938,6	506,7	1,809	2,440	3,875	---	---	---
2 B2	947,6	506,8	2,622	3,075	3,752	4,825	6,600	9,600
3 A1	952,0	417,1	3,155	3,650	4,250	5,900	7,600	11,300
4 B3	968,5	434,3	3,384	3,950	5,220	7,550	11,700	10,900
5 A4	992,0	278,8	5,874	6,500	8,200	10,500	16,750	18,500
6 A2	1001,2	159,9	{4,657 / 6,621}	6,950	8,500	10,800	13,250	15,500
7 A5	1012,1	196,6	{6,702 / 11,240}	7,800	9,800	12,750	14,500	18,750
8 C6	1016,7	137,6	7,694	9,150	13,700	---	---	---
9 B1	1019,8	162,3	7,876	8,700	10,200	11,700	14,000	18,000
10 A6	1025,0	159,9	8,113	8,800	9,420	11,200	13,200	16,200
11 C1	1063,3	99,4	18,620	25,200	41,500	---	---	---
12 C2	1098,5	65,6	30,720	34,200	44,500	---	---	---
13 C3	1138,0	19,6	63,100	72,000	102,000	---	---	---
14 C5	1170,9	13,9	106,100	112,000	129,500	---	---	---

D/cm²s⁻¹
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
10⁻¹⁰
8,0
9,0
10,0
11,0
1/T 10⁴/°K⁻¹
0 At%
2 At%
4 At%
1 At%
3 At%
5 At%


D = D0 exp (- Q/RT)
Q = Q(c)
Q in kCal Mol⁻¹
45
40
35
30
25
Xi in At%
1,0
2,0
3,0
4,0


10⁰
10⁻¹
10⁻²
D0 in cm²s⁻¹
o D0 = D(xi)
• D0 = D(Q)
xi in At%
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
25
30
35
40
45
50
Q in kcalMol⁻¹

Herrn Professor Dr. Hehenkamp danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die zahlreichen Diskussionen und Hilfen in Rat und Tat.

Allen Kollegen der Abteilung für Metallkunde danke ich für ihre bereitwillige Unterstützung, insbesondere den Herren Giesen, Remke und Schlett für die Überlassung von Rechenprogrammen. Alle Rechenarbeiten wurden an der UNIVAC 1108 der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung m.b.H., Göttingen durchgeführt.

Der Werkstatt des Instituts für Metallphysik unter Leitung von Herrn Schubert danke ich für die sorgfältige Ausführung von feinmechanischen Arbeiten und weiterhin Herrn Sagert von der Firma Dr. Kern für die Anfertigung von Quarzteilen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 19.5.1944 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing., Dr. Heinz Wübbenhorst und seiner Ehefrau Herta, geb. Hoffmann in Kassel geboren. Ich bin mit der Realschullehrerin Christina Wübbenhorst, geb. Gebauer verheiratet. Wir haben ein Kind.

In den Jahren 1950-54 besuchte ich die Volksschule in Essen, von 1954-63 das naturwissenschaftliche Helmholtz-Gymnasium in Essen, an dem ich im März 1963 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1963 bis zum Sommersemester 1969 studierte ich an der Technischen Universität Clausthal zunächst Metallurgie, dann Physik. Die Diplom-Vorprüfung in Metallurgie bestand ich im Juli 1965, in Physik im April 1967, die Diplom-Hauptprüfung in Physik im Juli 1969. Meine Diplomarbeit fertigte ich im Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Clausthal unter Anleitung von Professor Dr. Niedermayer an. Das Thema lautete: " Struktur und Wachstum dünner Silberaufdampfschichten auf Germanium(110)-Oberflächen untersucht mit der Methode der Beugung von niederenergetischen Elektronen ".

Seit November 1969 bin ich als Doktorand am Institut für Metallphysik der Universität Göttingen tätig. Ich beschäftige mich mit experimentellen Untersuchungsmethoden zur Erfassung von thermodynamischen Daten in festen Legierungen.